

SÉRIE A, N° 764.

N° D'ORDRE :

1544.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A. DEBIERNE.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES DE RADIOACTIVITÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 Juin 1914, devant la Commission d'Examen.

M. BOUTY, *Président,*
M^{me} CURIE, } *Examineurs.*
M. URBAIN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1914





Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 764.

N° D'ORDRE :
1344.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A. DEBIERNE.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES DE RADIOACTIVITÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1914**, devant la Commission d'Examen.



M. BOUTY, *Président*,
M^{me}. CURIE, } *Examineurs.*
M. URBAIN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

PHÉNOMÈNES DE RADIOACTIVITÉ.

AVANT-PROPOS.

On trouvera, dans ce Mémoire, l'exposé de diverses recherches sur les phénomènes de Radioactivité, faites par moi au cours de ces dernières années.

Ces recherches, dont quelques-unes sont assez anciennes, ont seulement fait l'objet de Notes très courtes, dans lesquelles il n'a été donné aucun développement aux considérations théoriques et aux dispositifs expérimentaux. Elles se rapportent à des problèmes assez variés, qui ont, en général, tenu une place importante dans le développement de nos connaissances en Radioactivité. Elles m'ont permis de perfectionner ou d'imaginer différentes techniques expérimentales, et il est utile de les décrire en détail.

Le Mémoire est divisé en huit Chapitres, chacun d'eux contient l'exposé de recherches se rapportant à une même question, mais certaines de ces questions sont connexes et quelquefois un même dispositif expérimental a été utilisé.

Le premier Chapitre contient la description de différentes expériences sur le dégagement de gaz qui se pro-

duit au sein des solutions de substances radioactives, et quelques considérations sur le mécanisme des décompositions chimiques provoquées par ces substances; le second Chapitre traite de la production de l'hélium par le radium, l'actinium et le polonium, et de diverses questions se rattachant à cette production (Recherches sur le polonium et la constante d'Avogadro, faites en commun avec M^{me} Curie); dans le troisième Chapitre, j'ai signalé quelques expériences sur la production possible d'hélium en dehors des substances actives; dans le quatrième, j'ai décrit la méthode que j'ai utilisée pour la préparation de l'émanation du radium pure, et différentes expériences sur les propriétés de celle-ci (spectre, dégagement de chaleur, constance de sa loi de destruction spontanée); le cinquième Chapitre traite de la détermination des poids atomiques des différentes émanations radioactives par une nouvelle méthode qui peut être utilisée pour d'autres substances gazeuses; le sixième est consacré à l'étude du dépôt de la radioactivité induite et à la théorie du mécanisme de ce dépôt; dans le septième Chapitre, j'ai exposé une nouvelle méthode de calcul permettant de résoudre les différents problèmes se rapportant aux transformations radioactives; enfin dans le dernier Chapitre, j'ai examiné divers problèmes d'ordre général soulevés par l'étude des phénomènes de radioactivité, et j'ai proposé diverses hypothèses. Les deux dernières parties ne comprennent pas de recherches expérimentales.

Les nombreuses expériences nécessitées par ces diverses recherches ont été effectuées, presque en totalité ⁽¹⁾, au

(1) Mes premières recherches en Radioactivité, en particulier celles qui se rapportent à la découverte de l'actinium, et certaines expériences sur le dégagement d'hélium, ont été faites au Laboratoire de Chimie physique à la Sorbonne, où j'ai reçu de M. J. Perrin, auquel j'adresse mes sincères remerciements, la plus cordiale hospitalité.

Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences, dirigé par M^{me} Curie.

Je tiens à exprimer ici toute ma reconnaissance à M^{me} Curie pour l'amical intérêt qu'elle a témoigné à mes recherches, et pour avoir mis si libéralement à ma disposition les substances actives très précieuses dont elle dispose.

J'ai reçu pour ce travail quelques subventions qui m'ont permis de faire construire ou d'acheter divers appareils. J'adresse, à ce sujet, mes remerciements, aux membres du Comité du Fonds Élisabeth Thompson et à ceux du Conseil de la Faculté des Sciences de Paris (subvention sur le Fonds Commercy) qui m'ont accordé ces subventions.

CHAPITRE I.

Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. — Décomposition de l'eau.

Parmi les nombreuses recherches effectuées sur les phénomènes de Radioactivité, celles qui ont été faites dans le but d'étudier la formation et la nature des gaz produits par les substances radioactives ont été particulièrement importantes.

L'observation du dégagement gazeux produit au sein d'une solution d'un sel de radium, observation qui a précédé toutes les recherches relatives au montant de l'énergie mise en jeu dans les phénomènes de radioactivité, a montré pour la première fois que l'énergie dégagée n'est pas infiniment petite, et qu'elle est capable de déterminer des actions extrêmement puissantes (décomposition de l'eau, etc.).

La découverte de la présence du gaz hélium dans les gaz dégagés a été fondamentale. Elle a établi avec certitude que les phénomènes de Radioactivité sont ceux qui accompagnent les transformations atomiques, ce qui n'avait été considéré que d'une manière hypothétique. L'examen approfondi des circonstances de la production du gaz hélium, a fixé d'une manière définitive la nature de certains rayons émis par les atomes radioactifs, et a permis de se faire une image très précise de leur transformation.

La séparation de l'émanation du radium des gaz produits par celui-ci, sa purification, l'étude de ses propriétés ont confirmé d'une manière saisissante les hypothèses fondamentales des théories des phénomènes radioactifs. Enfin l'étude des gaz extraits des minéraux radioactifs permet de déterminer avec quelque vraisemblance l'époque approximative de leur formation et d'aborder, avec une

certitude beaucoup plus grande, certains problèmes géologiques.

Ces quelques exemples suffisent à montrer le rôle important des travaux sur ces gaz. Mes recherches ont porté sur les différents phénomènes qui viennent d'être signalés, et j'en commencerai l'exposé par l'étude expérimentale et théorique de la décomposition de l'eau produite sous l'influence des substances radioactives.

Le phénomène fut observé pour la première fois par Giesel qui constata qu'une solution contenant du bromure de radium ⁽¹⁾, dégage spontanément et d'une manière continue un gaz constitué par un mélange d'hydrogène et d'oxygène. Tous les expérimentateurs qui ont eu l'occasion d'utiliser des solutions contenant une quantité importante de radium ont pu observer le même phénomène. Lorsque la pression au-dessus du liquide ne dépasse pas quelques centimètres, on peut observer la formation de petites bulles gazeuses qui se succèdent à des intervalles très rapprochés et qui partent généralement de différents points de la paroi en contact avec la solution.

Les sels solides de radium qui contiennent de l'eau d'hydratation donnent lieu à la même décomposition; les gaz restent en grande partie occlus dans le sel qui devient alors extrêmement friable et se transforme souvent en une poussière fine. Les gaz occlus se dégagent lorsqu'on ajoute une petite quantité d'eau au sel, ils peuvent également être dégagés par l'action de la chaleur. On doit tenir compte de ce dégagement de gaz dans la fabrication des ampoules de radium scellées, le sel enfermé doit être absolument sec; des accidents et des pertes importantes se sont produits assez fréquemment

(¹) GIESEL, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, 1902.

avec des sels qui n'avaient pas été soigneusement desséchés ⁽¹⁾.

Le volume du gaz, dégagé par une quantité connue de sel de radium en dissolution, a été déterminé par différents expérimentateurs, les nombres obtenus sont toujours du même ordre de grandeur, mais il existe entre eux des différences importantes. Par exemple P. Curie observe une production de $0^{\text{cm}^3},2$ de gaz à la pression atmosphérique, par gramme de bromure de radium pur et par heure, et Ramsay a publié différentes observations où la production a varié de $0^{\text{cm}^3},2$ à $0^{\text{cm}^3},4$. Ces différences peuvent être dues à diverses causes qu'il est facile d'imaginer : en premier lieu, la quantité de radium mise en expérience n'était généralement pas connue avec exactitude, le dosage du radium n'ayant été effectué avec précision que depuis quelques années; en second lieu, les différentes conditions de l'expérience, la quantité d'eau qui accompagne le sel, la forme du vase, la pression du gaz et son volume au-dessus du liquide, doivent avoir une influence importante. Cela résulte du mécanisme même de la décomposition qui sera indiqué plus loin.

Pour déterminer la quantité de gaz dégagé par la solution du sel de radium, on peut employer deux procédés : le premier consiste à extraire, à intervalles déterminés, le gaz produit par la solution à l'aide d'une pompe à mercure, et à le recueillir dans une éprouvette graduée; le second à suivre les variations de pression du gaz au-dessus de la solution à l'aide d'un manomètre convenablement disposé. Lorsqu'on extrait le gaz, on élimine en même temps la plus grande partie de l'émanation dégagée par le radium, et comme cette émanation contribue pour une

⁽¹⁾ M^{me} P. CURIE, *Traité de Radioactivité*, p. 246.

part importante à la formation du gaz tonnant, on diminue ainsi la production du gaz par la solution. Le second procédé, quoique ne donnant pas encore la totalité du gaz susceptible d'être produit par le radium, est donc plus correct.

Le dispositif que j'ai employé n'a pas été réalisé spécialement pour mesurer la quantité de gaz produit par la décomposition de l'eau, il a été établi principalement dans le but d'étudier la production du gaz hélium et de préparer l'émanation à l'état concentré, mais il permet aussi de déterminer facilement la pression totale du gaz dégagé.

L'appareil utilisé permet de faire préalablement le vide sur la solution, de conserver celle-ci et les gaz qu'elle produit pendant un temps indéfini, sans qu'il puisse se produire une fuite ou une rentrée d'air, en évitant tout contact avec les robinets graissés, de mesurer le débit gazeux total, et d'établir une communication avec les appareils nécessaires pour l'extraction et l'étude des gaz obtenus.

L'appareil est représenté par la figure 1. Le vase R contient la solution de radium, il communique avec un tube en U servant de manomètre à mercure M, qui est relié à sa partie supérieure au robinet r_1 , et à sa partie inférieure au vase V contenant du mercure. Ce vase V est fermé par un tube rodé muni du robinet r_4 , et peut être mis en communication soit avec l'extérieur, soit avec une trompe à eau; par une manœuvre convenable, on peut facilement faire monter le mercure dans le tube en U, ou l'abaisser de telle façon que les deux branches du manomètre soient débarrassées de mercure, ce qui rend la communication libre depuis la solution de radium jusqu'au robinet r_1 . Sur le trajet du mercure, entre le vase V et le manomètre, se trouve un tube plus large P avec un tube intérieur, qui sert de purgeur pour débar-

rasser le mercure des petites bulles d'air qui sont assez fréquemment entraînées. Ce dispositif pour le déplacement du mercure permet d'éviter toute introduction acciden-

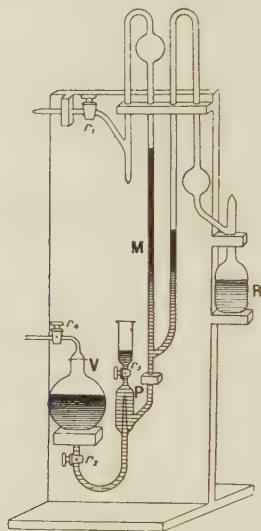


Fig. 1.

telle d'air et d'obtenir un mouvement très réglable du mercure; il est très supérieur au dispositif employé généralement qui consiste à relier, à l'aide d'un tube de caoutchouc, le manomètre avec le vase contenant le mercure et à déplacer celui-ci verticalement. Les joints du tube de caoutchouc et le caoutchouc lui-même retiennent toujours de l'air qui est entraîné avec le mercure, et une introduction d'air, même minime, peut rendre complètement inexactes certaines expériences, en particulier celles qui ont pour but de rechercher et de mesurer le gaz hélium produit par les substances radioactives ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Ce dispositif est employé par moi depuis 8 à 9 ans; il a été utilisé dans un grand nombre de travaux effectués au laboratoire

Pour mettre en marche une expérience, on commence par introduire le mercure à l'aide d'un tube effilé dans l'appareil parfaitement vidé et séché, ce qui évite d'avoir des bulles d'air emprisonnées par le mercure contre la paroi. On introduit la solution bouillie et encore chaude, à l'aide d'un petit entonnoir placé sur le tube supérieur du réservoir R. Ce tube, qui porte un étranglement, est fermé à la lampe après cette introduction; un courant d'hydrogène ou d'oxygène est maintenu dans tout l'appareil pendant les opérations. De cette manière on évite presque entièrement la présence de l'air à l'état dissous dans la solution.

de M^{me} Curie (voir recherches de MM. Kernbaum, Herschinkel, Duane, Scheuer, etc.), et peut être appliqué avec avantage dans un

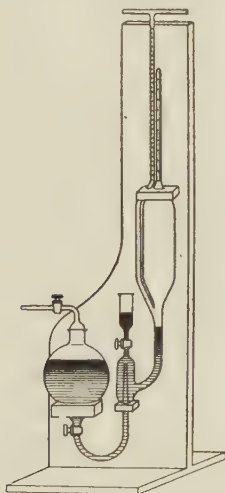


Fig. 2.

grand nombre de cas. J'ai, en particulier, établi sur ce principe une jauge de Mac Leod, qui peut être reliée facilement à un appareil quelconque, est d'un maniement commode et fonctionne d'une manière très sûre (*fig. 2*).

Une fois l'appareil fermé, on fait le vide sur la solution, puis on la fait bouillir de manière à éliminer complètement toute trace de gaz étranger. Pour éviter la distillation d'une trop grande quantité d'eau et la mise hors d'usage des appareils desséchants, on peut d'abord refroidir la solution à 0° ou un peu au-dessous de 0° , puis faire le vide : la tension de vapeur est alors faible, le vide qu'on peut obtenir est meilleur et la distillation moins active; on interrompt ensuite la communication avec la pompe à vide et l'on chauffe la solution de manière à provoquer une ébullition, la vapeur se condense sur le tube ascendant qui peut être refroidi; cette ébullition dégage les gaz dissous; on refroidit rapidement la dissolution à 0° et l'on fait le vide de nouveau, on répète cette opération plusieurs fois et l'on peut ainsi éliminer complètement les gaz étrangers. Pour rendre l'élimination de l'air encore plus parfaite, on peut faire des lavages de l'appareil avec un gaz pur, dont la présence en petite quantité peut être sans importance. Par exemple, dans le cas de la recherche de l'hélium, on peut faire ces lavages avec de l'hydrogène ou de l'oxygène, qui sont ensuite éliminés dans le cours des opérations.

Les appareils qui m'ont servi pour faire le vide sont : la pompe-trompe à mercure Alvergnyat modèle de M. Villard, la trompe Berlemont, enfin plus tard la pompe Gaede. Ces différents appareils donnent tous pleine satisfaction au point de vue de la perfection du vide. J'ai introduit dans la trompe Berlemont une petite modification qui permet de purger bien complètement le mercure des petites bulles d'air qui sont entraînées pendant le remontage, et le fonctionnement de cet appareil qui est très commode et peu fragile s'est montré alors absolument sûr. Naturellement la pompe Gaede avec son grand débit est d'un emploi particulièrement agréable.

Lorsque les gaz ont été complètement chassés, et qu'il

ne reste que de la vapeur d'eau, on ferme le robinet r_1 , on fait monter le mercure dans le manomètre, ce qui supprime toute communication de la solution avec le robinet r_1 , puis on sépare l'appareil de la pompe en fondant à la lampe, sous le vide, le tube de communication. En opérant de cette manière, la pression de la vapeur d'eau s'exerce sur les deux colonnes de mercure du manomètre. Si la solution est étendue, sa tension maxima est très sensiblement égale à celle de l'eau pure, la pression exercée par la vapeur reste la même de chaque côté quelles que soient les variations de volume, de température ou de pression totale, et la différence de niveau du mercure dans les deux branches du manomètre indique directement la pression du gaz dégagé. Il suffit de mesurer cette différence de niveau à des intervalles de temps déterminés pour connaître le débit du gaz et tracer la courbe de la production.

Dans des expériences anciennes (1905), j'avais trouvé un débit moyen de gaz de $0^{\text{cm}^3},3$ par heure et par gramme de radium, dans des expériences plus récentes (1909), j'ai obtenu le nombre $0^{\text{cm}^3},54$.

Au début, lorsque la pression au-dessus du liquide est très faible, on voit se dégager continuellement un grand nombre de bulles gazeuses assez grosses, puis peu à peu, à mesure que la pression du gaz augmente, les bulles deviennent de plus en plus petites et de moins en moins fréquentes, puis disparaissent complètement, quoique la pression du gaz augmente toujours régulièrement; le dégagement doit alors se faire par diffusion du gaz, dissous dans la solution, vers la phase gazeuse. Dans un même appareil, le débit moyen de gaz paraît bien régulier. Cependant, au début de l'expérience, la quantité de gaz produit n'est pas proportionnelle au temps, elle augmente peu à peu et le débit ne devient constant qu'après un temps assez long.

Cette augmentation progressive de la production du gaz est facile à expliquer; en effet, la décomposition de l'eau est due aussi bien à la présence du radium qu'à celle de l'émanation et des autres produits de transformation du radium (radium A, radium B, radium C). La production de gaz ne deviendra donc constante que lorsque l'équilibre radioactif, entre le radium, l'émanation et les autres produits de transformation, sera approximativement atteint, c'est-à-dire environ au bout d'une quinzaine de jours.

Le phénomène est en réalité plus compliqué encore, il dépend d'un grand nombre de facteurs, en particulier de la forme des appareils et de la quantité de liquide, mais cependant, lorsqu'on opère toujours avec le même appareil et qu'on recueille le gaz seulement à des intervalles de temps longs, la production moyenne du gaz doit être régulière. C'est ce que j'ai généralement observé dans mes expériences ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ M. Ramsay a publié l'observation d'une singulière anomalie dans le dégagement des gaz d'une solution de bromure de radium. Cette solution, qui avait donné lieu à un dégagement régulier pendant un temps très long, a donné, à partir d'un certain moment, un dégagement beaucoup plus faible, qui est devenu ensuite presque nul. Le dégagement a repris ensuite peu à peu et est revenu à sa valeur normale (*La Nature*, 1908, p. 79-129). M. Ramsay indiquait comme possible un changement spontané dans les propriétés du radium. Un changement aussi rapide dans les propriétés du radium est contraire à tout ce que nous connaissons maintenant sur les phénomènes de radioactivité. Cependant il n'est pas impossible d'expliquer par des phénomènes secondaires une diminution du dégagement gazeux produit par une solution de radium. Le fait, qui sera discuté plus loin, qu'il existe un excès d'hydrogène dans le gaz dégagé, nécessite l'absorption d'une partie de l'oxygène par la solution et, par suite, la formation de composés oxygénés; ces composés peuvent s'accumuler dans la solution et provoquer l'absorption de l'hydrogène au moment de sa formation, le dégagement pourrait

Voici une série d'observations faites dans le courant de l'année 1905, avec une solution de bromure de radium ⁽¹⁾:

						Débit moyen par jour.
						cm ³
Pendant une 1 ^{re} période de 33 jours						0,378
»	2 ^e	»	38	»		0,384
»	3 ^e	»	40	»		0,385
»	4 ^e	»	50	»		0,382

Dans une autre série d'observations, faites en l'année 1909, j'ai pu observer pendant plusieurs mois, un débit qui a varié entre 2^{cm}³,3 et 2^{cm}³,4 par jour, ce qui correspondait à un débit moyen de 0^{cm}³,54 de gaz par heure et par gramme de radium élément ⁽²⁾.

La décomposition de l'eau et, d'une façon générale, différentes réactions chimiques peuvent être aussi obtenues par l'action des autres substances radioactives : c'est ce que j'ai d'abord pu observer avec l'actinium ⁽³⁾.

Une solution chlorhydrique, contenant une préparation concentrée d'actinium ayant été placée dans un appareil analogue à celui qui a été décrit précédemment, un dégagement régulier d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène fut constaté. Les valeurs suivantes furent obtenues.

ainsi aller en diminuant. Il faut d'ailleurs remarquer que, malgré le grand nombre d'expériences faites sur la décomposition de l'eau par le radium, l'observation de M. Ramsay est isolée et la cessation du dégagement gazeux paraît s'être faite brusquement d'une manière inopinée. Aussi je pense que dans ces expériences il a dû se produire quelque circonstance particulière qui a échappé à l'observation.

⁽¹⁾ DEBIERNE, *Comptes rendus*, 1905.

⁽²⁾ DEBIERNE, *Comptes rendus*, 1909.

⁽³⁾ DEBIERNE, *Comptes rendus*, 1905.

					Débit moyen par jour.
					cm ³
Pendant une 1 ^{re} période de 67 jours					0,171
»	2 ^e	»	55	»	0,170
»	3 ^e	»	59	»	0,171

L'actinium n'ayant pas encore été préparé à l'état de sel pur, on ne pouvait connaître la quantité de cet élément présente dans la solution; le dégagement avait la même valeur que celui d'une solution contenant 1^{re} à 2^{es} de radium.

Plus tard, la décomposition de l'eau par l'action de l'émanation du radium et par les sels de thorium fut constatée par Ramsay et celle obtenue par l'action des sels d'uranium par Soddy (1).

Enfin, dans des expériences faites avec le polonium à l'état concentré, nous avons montré, M^{me} Curie et moi, que la solution chlorhydrique de polonium donne lieu aussi à un dégagement gazeux constitué par un mélange d'hydrogène et d'oxygène. Le dégagement s'est montré régulier, cependant il a diminué peu à peu, à cause de la disparition spontanée et progressive du polonium contenu dans la dissolution.

La décomposition de l'eau dans une solution contenant des substances radioactives peut être attribuée, soit à une action directe des substances radioactives en solution (radium, émanation, radium A, radium B, radium C, actinium, polonium, etc.) sur l'eau, et c'est ce qui a été quelquefois supposé, soit à l'action des différents rayons qu'ils émettent (rayons α , rayons β , et rayons γ).

Le radium a, au point de vue chimique, les mêmes propriétés que le baryum; il doit être en solution à l'état d'ion électrolytique et ne peut agir lui-même sur l'eau

(1) *La Nature*, 1908.

pour provoquer la décomposition chimique. Cependant il subit peu à peu une transformation spontanée et une petite proportion est transformée en émanation, puis en radium A, en radium B, radium C, etc. Certaines de ces substances ont les propriétés de métaux; il ne serait pas absurde de supposer qu'elles sont formées à l'état métallique et que certaines d'entre elles sont capables de décomposer l'eau directement à la manière des métaux alcalins et alcalino-terreux. Cependant au moment de leur formation, ces atomes ont une charge positive; il est alors plus probable que grâce à cette charge, ils restent en solution comme ions électrolytiques. Enfin, même en admettant que les atomes qui résultent de la transformation du radium réagissent directement sur l'eau, un atome ne peut décomposer qu'une ou deux molécules d'eau. Le volume de gaz qui pourrait être ainsi obtenu est facile à calculer, car on connaît la vitesse de transformation du radium; il est du même ordre de grandeur que le volume du gaz hélium produit pendant le même temps, c'est-à-dire près de 100 000 fois plus petit que celui qui est réellement observé. On doit donc chercher une autre cause à la décomposition de l'eau et aussi aux autres réactions chimiques, et il est naturel de supposer qu'elles sont produites par l'action du rayonnement.

J'ai montré que cette hypothèse doit servir de base pour établir le mécanisme de la décomposition, par une expérience très simple, dans laquelle la décomposition de l'eau fut obtenue sans qu'il y ait contact entre l'eau et la substance active elle-même, le rayonnement pénétrant émis par la substance pouvant seul agir ⁽¹⁾.

L'expérience consistait à placer une ampoule de verre scellée contenant une quantité importante de chlorure de radium dans un tube de verre mince plongé dans

(1) *Comptes rendus*, 1909; *Le Radium*, 1909.

l'eau distillée. L'eau distillée entourant le tube, était contenue dans un récipient, auquel il était soudé, qui communiquait avec un manomètre à mercure faisant partie d'un appareil analogue à celui qui a été décrit précédemment. Le dispositif est représenté par la figure 3. Les



Fig. 3.

rayons agissant sur l'eau devaient traverser deux parois de verre : la paroi du tube scellé et celle du tube en verre mince soudé à l'appareil. L'épaisseur totale du verre traversé par les rayons était environ $0^{\text{mm}},5$; l'épaisseur d'eau autour du tube, $1^{\text{cm}},2$.

Pour faire une expérience, on commençait par éliminer complètement l'air de l'appareil, puis on faisait monter le mercure dans le tube en U et l'on plaçait l'ampoule de radium dans le tube central. La pression était observée à intervalles réguliers à l'aide du manomètre à mercure et, pour chaque mesure, on ramenait au même point le niveau du mercure dans la branche du manomètre communiquant avec le récipient à eau distillée.

L'augmentation de pression s'est montrée parfaite-

ment régulière et presque exactement proportionnelle au temps. Le débit a été en moyenne de $0^{\text{cm}^3},115$ de gaz par jour et par gramme de radium. On voit qu'il est beaucoup plus faible que celui du gaz dégagé par une solution de radium (environ 100 fois).

Après un temps très long, le débit semble diminuer peu à peu comme le montre la figure 4, qui donne la varia-

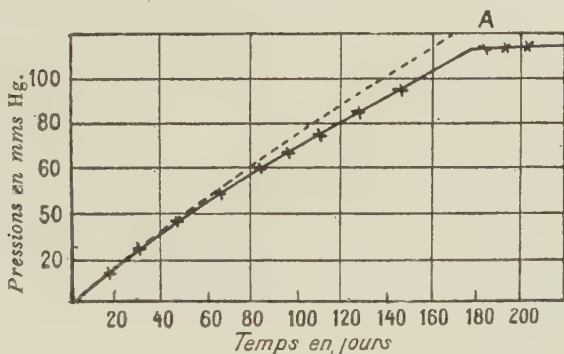


Fig. 4.

tion de la pression du gaz en fonction du temps. Après l'enlèvement de l'ampoule de radium, le débit devient nul, la pression reste constante et est représentée par une droite parallèle à l'axe des temps (à partir du point A).

La diminution progressive du débit avec le temps peut provenir d'une absorption de gaz par des produits qui s'accumulent peu à peu dans l'eau, elle pourrait aussi résulter d'une recombinaison des éléments du gaz tonnant par l'action des rayons, mais nous verrons plus loin que le gaz dégagé n'est pas le mélange tonnant ⁽¹⁾.

Dans cette expérience les rayons qui peuvent agir sur

(¹) M. Kernbaum, qui a répété cette expérience, a constaté une diminution de débit beaucoup plus accentuée, mais je n'ai pu expliquer la cause de cette différence (*Le Radium*, 1909).

l'eau sont les rayons β et les rayons γ , l'absorption par l'eau est sensible surtout pour les rayons β et l'on doit attribuer la décomposition principalement à leur action.

Quelque temps après, au laboratoire de Mme Curie, MM. Duane et Scheuer ont fait agir les rayons émis par l'émanation et la radioactivité induite sans qu'il y ait contact entre l'émanation et l'eau. L'émanation était enfermée dans un petit tube de verre à parois très minces (de l'ordre de quelques centièmes de millimètre) qui laissait passer les rayons α et par conséquent les rayons β et γ ; mais, en faisant agir sur des épaisseurs d'eau différentes, on pouvait se rendre compte de la part qui doit revenir à chacune des espèces de rayons. On a pu constater ainsi que l'action des rayons α est prépondérante comme on pouvait le prévoir d'après les expériences sur les rayons pénétrants et celles faites avec le polonium.

Il me paraissait probable, après mes expériences sur les rayons pénétrants, que la décomposition de l'eau pouvait être produit par des rayonnements autres que ceux émis par les substances radioactives et, sur mon conseil, M. Kernbaum a essayé de mettre en évidence la décomposition par la lumière ultraviolette artificielle, la lumière solaire et les rayons X. Le résultat a été nettement positif ⁽¹⁾ dans le cas de la lumière ultraviolette et de la lumière solaire.

La lumière émise par une lampe à mercure en quartz produit une décomposition relativement importante; il suffit d'une exposition de quelques heures pour obtenir un dégagement notable de gaz. Dans ces expériences, l'eau était contenue dans un petit ballon de quartz communiquant avec un manomètre analogue à celui que j'ai décrit précédemment. Un appareil identique fut exposé

(1) KERNBAUM, *Comptes rendus*, 1909; *Le Radium*, 1909.

pendant plusieurs mois à l'action de la lumière solaire et un faible dégagement gazeux fut constaté.

La décomposition de l'eau par les rayons solaires est un phénomène qui doit se produire d'une façon continue à la surface de la terre; une certaine proportion de l'hydrogène formé doit, en raison de la faible densité de celui-ci, échapper continuellement à la sphère d'attraction terrestre, de telle sorte que cette décomposition peut jouer un rôle important au point de vue cosmique.

L'analyse des gaz dégagés par les solutions de radium a été faite par différents observateurs. Le mélange ne pouvant contenir que de l'hydrogène et de l'oxygène, il suffit de faire éclater des étincelles électriques pour déterminer la recombinaison; la mesure du volume gazeux primitif et celle du gaz restant après l'explosion permet de calculer la composition primitive du mélange.

Giesel a constaté, dès ses premières observations, que le mélange n'a pas la composition du gaz tonnant; il existe un notable excès d'hydrogène, qui se retrouve après le passage de l'étincelle électrique. Le même résultat a été constaté depuis par Ramsay, et j'ai eu également l'occasion de le vérifier.

Pour faire l'analyse du gaz on peut l'extraire de l'appareil à dégagement à l'aide de la pompe à mercure et le recueillir dans un eudiomètre. On peut aussi faire l'analyse dans l'appareil même qui a été employé pour observer la production du gaz. Il suffit pour cela de refouler avec le mercure la presque totalité du gaz placé au-dessus de la dissolution par un dispositif qu'il est facile d'imaginer, dans un tube gradué portant deux électrodes de platine. C'est le procédé qui a été employé, d'après mes indications, par M. Kernbaum, qui fit l'analyse du gaz dégagé par les rayons pénétrants du radium et par

la lumière ultraviolette. On peut ainsi éviter plus facilement toute introduction de gaz étranger. Un dispositif analogue a été aussi employé par MM. Duane et Scheuer dans leurs expériences sur l'action des rayons de l'émanation du radium.

La grandeur de l'excès d'hydrogène contenu dans le mélange obtenu paraît dépendre des circonstances; c'est ainsi que M. Ramsay a constaté que cet excès peut varier de 3 à 16 pour 100, dans différentes expériences. Il peut dépendre en particulier de la composition de la solution qui, dans certains cas, peut réagir sur l'hydrogène ou l'oxygène naissant.

Il était intéressant de déterminer la composition du gaz dans le cas de la décomposition par les rayons pénétrants, car on agissait alors sur de l'eau pure avec des rayons d'une nature déterminée. Mes expériences sur l'action des rayons pénétrants ayant été entreprises dans un autre but, j'ai demandé à M. Kernbaum de bien vouloir répéter les expériences dans le but spécial de déterminer la composition du gaz dégagé.

M. Kernbaum a ainsi trouvé le résultat curieux que ce gaz est presque entièrement constitué par de l'hydrogène. Il a également analysé le gaz obtenu par l'action des rayons ultraviolets émis par une lampe à vapeur de mercure en quartz et a obtenu le même résultat.

La production d'hydrogène pur, dans la décomposition de l'eau, doit être naturellement accompagnée par la formation d'un composé oxygéné; c'est ce qui a été montré par M. Kernbaum qui a pu déceler et doser dans l'eau exposée à l'action des rayons β et à la lumière ultraviolette, une petite quantité d'eau oxygénée. Le dosage est particulièrement délicat et n'a pu être fait que par une méthode colorimétrique; la quantité d'eau oxygénée correspondait assez bien à l'oxygène rendu disponible par le dégagement de l'hydrogène.

L'équation de la décomposition doit donc s'écrire



On peut supposer que chaque molécule d'eau est décomposée en un atome H et un radical hydroxyl OH, deux atomes d'hydrogène se soudant pour faire une molécule d'hydrogène, et deux radicaux hydroxyls donnant lieu à la production d'une molécule d'eau oxygénée. M. Kernbaum a étudié spécialement, à la suite de ces recherches, la décomposition de l'eau dans différents cas et en a tiré des conclusions intéressantes.

La décomposition de l'eau exige une quantité d'énergie relativement considérable et cette énergie ne peut être empruntée qu'au rayonnement absorbé. L'énergie totale fournie par une quantité donnée de radium, mesurée sous forme de chaleur, est de 135 calories par gramme de radium et par heure, d'après les dernières déterminations. Si toute cette énergie était utilisée dans la décomposition de l'eau, il en résulterait un débit de gaz d'environ 60^{cm³} par heure. Les nombres observés dans les différentes expériences de dégagement de gaz des solutions de radium sont beaucoup plus faibles; celui que j'ai obtenu, 0^{cm³}, 54 par gramme de radium et par heure, doit être multiplié par un coefficient important pour tenir compte de l'absorption des rayons par les parois; cependant, mais en faisant cette correction, on ne pourra obtenir comme énergie absorbée qu'une faible proportion de l'énergie totale des rayons.

Dans certaines expériences de M. Ramsay relatives à l'action de l'émanation sur l'eau, on aurait observé une utilisation de 17 pour 100 de l'énergie dégagée par l'émanation; c'est là une proportion considérable, en contradiction avec les autres observations, et il serait intéressant de reproduire ces expériences. Si une pareille utilisation de l'énergie pouvait être obtenue, on devrait pouvoir

constater facilement une différence entre la chaleur dégagée par l'émanation seule et celle produite par l'émanation en présence de l'eau, car l'énergie absorbée pour la décomposition de l'eau ne serait pas mesurée comme chaleur.

Les expériences précises de MM. Duane et Scheuer, donnent certainement une mesure assez exacte de l'énergie des rayons α qui est utilisée dans la décomposition de l'eau liquide; cette proportion est de 6 pour 100 environ de l'énergie totale des rayons ⁽¹⁾.

Mécanisme de la décomposition. — Il a été montré précédemment que la décomposition de l'eau, soumise à l'influence des substances radioactives ne peut être expliquée par une action directe de ces substances, et qu'il faut chercher la cause du phénomène dans une action des différents rayonnements qu'elles émettent.

Trois espèces de rayons sont à considérer; les rayons α , les rayons β et les rayons γ . Tous ces rayons ont la propriété de rendre les gaz conducteurs en provoquant un phénomène d'ionisation; les liquides isolants et les diélectriques solides deviennent aussi, par cette action, et probablement par le même mécanisme, légèrement conducteurs.

Des expériences décrites ici, on peut conclure que les rayons α et les rayons β participent à la décomposition; pour le rayonnement γ la question n'est pas élucidée, mais si la théorie que je propose est exacte dans son ensemble, le rayonnement γ doit aussi produire la décomposition ⁽²⁾.

Plusieurs hypothèses peuvent être faites pour donner

⁽¹⁾ *Le Radium*, 1913.

⁽²⁾ M. Kernbaum a essayé de réaliser la décomposition par l'action des rayons de Röntgen, qui paraissent être de même

une image de la décomposition par les rayons α ou β . L'hypothèse la plus simple est de supposer que l'édifice moléculaire est rompu par le choc des projectiles électrisés sur la molécule d'eau. Cette action directe doit certainement être la cause d'une partie au moins de la décomposition observée. En effet, nous savons que l'eau est dissociée à une température suffisamment élevée, lorsque la vitesse d'agitation thermique est très grande, c'est-à-dire lorsque les chocs mutuels entre les molécules d'eau sont devenus très violents, et il est naturel de penser que la dissociation résulte précisément de la violence de ces chocs. Dans le cas des rayons α , qui sont constitués, comme on sait, par des atomes d'hélium lancés à une vitesse qui peut atteindre 20 000^{km} par seconde, les chocs entre les particules α et les molécules rencontrées peuvent être analogues aux chocs mutuels qui se produiraient si la vapeur avait une température de plusieurs milliards de degrés. Cependant les chocs des particules α avec les molécules paraissent être très différents des chocs mutuels entre les molécules, soit par suite de la charge électrique portée par la particule, soit par suite de la très grande vitesse au moment du choc; la particule peut, en effet, parcourir en ligne droite un chemin très grand et n'échanger avec chaque molécule rencontrée qu'une petite partie de son énergie, contrairement à ce qui est admis pour les chocs mutuels entre les molécules, qui sont considérés, en première approximation, comme des chocs élastiques. On ne peut donc pas assimiler complètement les chocs des particules électrisées des rayons des substances radioactives sur les molécules d'eau aux chocs

nature que les rayons γ et n'a pas obtenu de résultat positif; mais cela peut provenir de la difficulté de réaliser une action des rayons pendant un temps suffisamment long.

mutuels résultant de l'agitation thermique, et la dissociation des molécules d'eau par chocs directs est probablement beaucoup moins importante que celle qu'on est tenté d'imaginer en premier examen.

D'autre part, l'énergie perdue par une particule α à la suite de la rencontre d'une molécule, rencontre suivie de la séparation d'un ion positif et d'un ion négatif, quoique constituant une très petite fraction de l'énergie totale de la particule, est cependant très importante. Elle est certainement très supérieure à l'énergie strictement nécessaire pour la formation des ions, et l'on peut penser que la plus grande partie est transmise aux molécules rencontrées sous forme d'énergie cinétique. Ces molécules, qui sont peut-être capables d'ioniser à leur tour, vont céder cette énergie aux molécules environnantes, de telle sorte que sur le passage de la particule, il doit se produire une sorte d'échauffement très important, localisé dans la petite colonne de gaz située autour de la trajectoire de la particule. Si l'énergie est répartie sur un petit nombre de molécules, une température de plusieurs milliers de degrés pourra être réalisée, et si les molécules sont facilement dissociées, on pourra obtenir un nombre de molécules décomposées beaucoup plus grand que celui des molécules ionisées ou réellement rencontrées par les projectiles des rayons. Un pareil phénomène paraît être réalisé dans le cas de l'action de l'émanation sur l'hydrogène sulfuré, étudiée récemment par M. Wourtsel ⁽¹⁾, au laboratoire de M^{me} Curie, le nombre des molécules décomposées est très supérieur à celui des ions formés. Si la molécule est difficilement dissociée, comme c'est le cas pour l'eau, la quantité décomposée pourra être beaucoup plus faible. Ces colonnes de gaz à haute tempé-

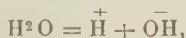
⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 1913.

rature peuvent être également la cause de phénomènes inverses, par exemple de la recombinaison des éléments du gaz tonnant.

Nous avons vu que les rayons qui produisent la décomposition ont la propriété d'ioniser les gaz, les liquides et les solides, c'est-à-dire de créer des centres électrisés des deux signes qui deviennent les véhicules du courant, lorsqu'un champ électrique est établi. L'ionisation de l'eau liquide n'a pas été observée directement, mais elle est extrêmement probable, car le phénomène a pu être observé dans d'autres liquides et même dans des solides. S'il n'a pu être mis en évidence dans le cas de l'eau, c'est que celle-ci possède une conductibilité normale, par suite de la présence des ions électrolytiques, beaucoup plus grande que celle qu'on peut espérer lui communiquer facilement par l'action des rayons du radium.

Il y a lieu d'examiner si les ions, qui sont produits par l'action des substances radioactives, peuvent déterminer une décomposition chimique, et quel peut être le mécanisme de leur action.

La conductibilité normale de l'eau pure est due, d'après les théories de l'électrolyse, à la présence d'ions électrolytiques $\bar{\text{O}}\text{H}$ et $\overset{+}{\text{H}}$ dont il existe une proportion constante. Cette proportion constante résulte de l'équilibre entre une dissociation spontanée de l'eau, qui se produit avec une vitesse déterminée suivant la réaction,



et une recombinaison des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\bar{\text{O}}\text{H}$ suivant la réaction inverse.

Les rayons du radium déterminent une ionisation supplémentaire, d'ailleurs très faible. Si ces rayons provo-

quaient la formation d'ions identiques aux ions électrolytiques OH^- et H^+ , il ne devrait pas en résulter une décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène et d'oxygène. En effet, cette production supplémentaire s'ajouterait à la dissociation électrolytique spontanée, la vitesse de la réaction



serait un peu augmentée, la vitesse de recombinaison augmenterait également et un nouvel équilibre de régime, correspondant à un degré de dissociation un peu plus élevé, s'établirait. Le résultat ne pourrait être qu'une augmentation, d'ailleurs généralement insensible, de la conductibilité spontanée de l'eau.

On peut cependant imaginer un mécanisme dans lequel une ionisation supplémentaire de l'eau peut provoquer une décomposition en hydrogène et oxygène. Il suffit de supposer pour cela que l'ionisation produite par les rayons des corps radioactifs est d'une nature différente de celle qui se produit spontanément dans la dissociation électrolytique.

La nature des ions produits dans les gaz sous l'influence de rayonnements divers n'est peut-être pas encore fixée d'une manière définitive, mais on admet généralement que ces ions ne sont pas identiques aux ions électrolytiques.

Cette ionisation peut, en effet, être provoquée dans des gaz pour lesquels une dissociation électrolytique ne peut être imaginée, par exemple, dans les éléments gazeux monoatomiques (argon, hélium, etc.), et lorsque la pression est faible, l'ion négatif est identique à un électron, il ne constitue pas un fragment important de la molécule ionisée. L'ionisation gazeuse semble consister seulement dans la formation, à partir d'une molécule neutre, d'une

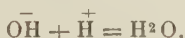
molécule chargée positivement et d'un électron; à la pression atmosphérique, des molécules neutres se groupent autour de ces centres chargés par attraction électrostatique.

Il y a ainsi une différence fondamentale avec la dissociation électrolytique qui ne consiste pas seulement dans la séparation d'un électron d'une molécule neutre, mais qui produit une décomposition chimique profonde; l'ion électrolytique négatif, comme l'ion positif, constitue un fragment important de la molécule dissociée.

Si l'on admet que l'ionisation provoquée par les rayons des substances radioactives se produit de la même manière dans les liquides et dans les gaz, l'eau soumise à l'action des rayons du radium doit contenir quatre espèces d'ions: des ions électrolytiques OH^- et H^+ , et des ions positifs et négatifs, identiques aux ions gazeux, qu'on peut représenter par les symboles H^2O^+ et H^2O^- .

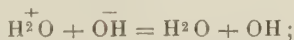
Les recombinaisons entre les ions de signes contraires peuvent se faire alors de quatre manières différentes :

1° Recombinaison des ions électrolytiques entre eux d'après l'équation

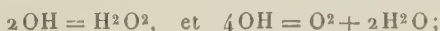


qui, avec la dissociation électrolytique, établit le régime de conductibilité dans les conditions ordinaires;

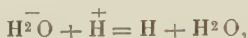
2° Recombinaison des ions électrolytiques négatifs OH^- avec les ions positifs H^2O^+



cette recombinaison donne lieu à la mise en liberté de radicaux OH, qui peuvent réagir entre eux et donner de l'eau oxygénée ou de l'oxygène, d'après les réactions



3° Recombinaison des ions électrolytiques positifs $\overset{+}{\text{H}}$ avec les ions négatifs H^-O



qui donne lieu à la mise en liberté d'atomes d'hydrogène, lesquels peuvent s'accoupler et donner des molécules gazeuses H^2 ;

4° Recombinaison des ions $\overset{+}{\text{H}^2}\text{O}$ et H^-O entre eux



identique à celle qui se produit entre les ions gazeux.

On voit que les recombinaisons entre ions électrolytiques et ions produits par les rayons, provoquent une décomposition de l'eau, et que celle-ci résulte simplement d'une neutralisation des charges électriques des ions électrolytiques. Le phénomène se présente alors comme une véritable électrolyse sans électrodes; les charges positives et négatives qui viennent saturer les ions électrolytiques, au lieu d'être fournies par une différence de potentiel établie entre deux électrodes, sont produites au sein du liquide par l'action des rayons ionisants.

On pourrait expliquer de la même manière des actions chimiques produites sur les solutions. Si celles-ci contiennent des ions électrolytiques autres que ceux de l'eau, les molécules mises en liberté pourront être différentes; c'est ainsi qu'on pourra réaliser la précipitation de métaux et le dégagement de chlore ou de brome. Différentes observations de ce genre ont déjà été faites, mais ces réactions n'ont pas encore été étudiées d'une manière approfondie.

Les quatre espèces de recombinaisons qui peuvent se produire au sein de l'eau, doivent être réglées par la loi

d'action de masse. Le nombre des molécules d'eau, décomposées dans un temps donné par ce mécanisme, doit être égal à la moitié du nombre des recombinaisons qui se produisent, pendant le même temps, entre les ions électrolytiques et les ions non électrolytiques; il doit donc être proportionnel au produit des concentrations des deux espèces d'ions. La concentration des ions électrolytiques, qui est beaucoup plus importante que celle des autres ions, dépendra presque uniquement de la dissociation spontanée de l'eau et ne variera que dans de très faibles limites; la concentration moyenne des ions produits par les substances radioactives, qui est toujours très faible, dépendra de l'intensité du rayonnement utilisé et aussi de la recombinaison mutuelle.

Cette dernière recombinaison devrait être peu importante, car la concentration des ions électrolytiques est toujours très grande par rapport à la concentration moyenne des autres ions. Malgré cette faible concentration moyenne la recombinaison est cependant assez forte, car, au moment de leur production, les ions sont à de très petites distances les uns des autres, et la concentration locale sur le passage des rayons doit être beaucoup plus grande que la concentration moyenne. Dans le gaz, où cependant les molécules sont très écartées, il existe déjà, pour les ions produits par les rayons α , une recombinaison locale appréciable ⁽¹⁾; dans les liquides, le phénomène doit être important, quelle que soit la nature des rayons. Il a naturellement pour effet de diminuer le nombre des ions non électrolytiques, mais sa nature même doit le rendre indépendant de l'intensité moyenne du rayonnement et du nombre total des ions existants; il doit avoir seulement pour effet de diminuer, dans une proportion constante, le nombre des

(¹) Voir les travaux de MM. Bragg, Langevin, Moulin et Jaffé.

ions susceptibles d'être utilisés pour le phénomène de décomposition de l'eau.

La concentration des ions électrolytiques étant généralement très grande par rapport à celle des autres ions, on ne doit pas obtenir une décomposition notablement plus importante en ajoutant un acide à l'eau soumise à l'action des rayons. Cependant, dans le cas d'un rayonnement très intense, le degré de pureté de l'eau a peut-être une influence assez grande sur le phénomène. L'addition d'une quantité notable d'un électrolyte doit d'ailleurs changer la nature de la décomposition chimique produite par ce mécanisme, et le changement doit être de même nature que celui qui est obtenu dans une électrolyse.

On voit, par ce qui précède, que les réactions chimiques produites par l'action des rayons émis par les corps radioactifs, en particulier la décomposition de l'eau, peuvent être obtenues par trois mécanismes différents : 1^o chocs directs des projectiles électrisés sur les molécules ; 2^o température élevée localisée le long du parcours des projectiles ; 3^o phénomène secondaire d'électrolyse résultant de l'ionisation produite par les mêmes rayons.

Il est très difficile de déterminer *a priori*, même d'une manière approximative, la part qui doit être attribuée à chaque mode de décomposition. Dans tous les cas, l'intensité du phénomène doit dépendre directement du nombre des rencontres des particules en mouvement avec les molécules. On admet généralement que, pour les particules α , le nombre des molécules ionisées dans le gaz est sensiblement égal au nombre des rencontres. Le nombre des molécules décomposées par choc direct peut donc être au plus égal au nombre des ions de chaque signe qui sont produits, mais celui des molécules décomposées par suite de l'échauffement local hypothétique dont j'ai parlé précédemment, peut être beaucoup plus considérable.

Pour calculer la quantité d'eau décomposée par les ions, nous pouvons supposer en première approximation que le nombre des ions formés dans l'eau liquide est égal à celui des ions formés dans un gaz et qu'ils sont tous utilisés pour la décomposition. Le nombre des ions produits par heure par 1^g de radium en équilibre radioactif peut être facilement calculé. Chaque atome de radium donne, après transformation, en radium D, quatre particules α qui produisent ensemble environ $0,7 \cdot 10^6$ ions des deux signes, la constante du radium est environ $10^{-11} \frac{1}{\text{sec}}$, soit $3,6 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{heure}}$; si N est la constante d'Avogadro, le nombre des atomes de radium contenus dans 1^g est $\frac{N}{226}$, le nombre de ces atomes qui se transforment pendant 1 heure est $\frac{N}{226} 3,6 \cdot 10^{-8}$, et le nombre d'ions formés

$$\frac{N}{226} \times 3,6 \cdot 10^{-8} \times 0,7 \cdot 10^6.$$

A chaque paire d'ions correspond une molécule d'eau décomposée, soit $\frac{3}{4}$ de molécule de gaz formé ($2 \text{H}^2 + \text{O}^2$); le nombre de molécules de gaz sera donc

$$\frac{N}{226} \times \frac{3,6 \cdot 10^{-8} \times 0,7 \cdot 10^6 \times 3}{2 \times 4};$$

chaque molécule-gramme occupe un volume de $22,410 \text{ cm}^3$. Le volume du gaz sera donc

$$\frac{N}{226} \times \frac{3,6 \cdot 10^{-8} \times 0,7 \cdot 10^6 \times 3 \times 22,4 \cdot 10^3}{2 \times 4 N} = 1 \text{ cm}^3 \text{ environ.}$$

Ce nombre est du même ordre de grandeur que celui que j'ai obtenu dans mes dernières expériences sur le dégagement produit par une solution de radium $0^{\text{cm}^2},54$ par gramme de radium et par heure. Le déficit en molécules d'eau décomposées pourrait d'ailleurs facilement s'expliquer par une mauvaise utilisation du rayonnement.

MM. Duane et Scheuer ont opéré dans des conditions mieux définies. Le rayonnement α qui sortait d'un tube très mince contenant l'émanation, était entièrement absorbé par de l'eau pure et l'ionisation gazeuse correspondante était mesurée directement. Dans ces conditions, pour chaque paire d'ions produits dans l'air, on a obtenu environ $1^{\text{mol}},06$ de gaz formé au lieu de $0^{\text{mol}},75$ prévu pour l'électrolyse. Cette différence peut provenir du fait que, en plus du phénomène de l'électrolyse, une décomposition se produit par échauffement local; elle peut aussi être expliquée par une ionisation notablement plus grande dans l'eau que dans l'air.

Il est bien difficile actuellement de formuler des conclusions tout à fait précises, mais on peut déjà faire quelques observations. Par exemple, les modes de décomposition étant assez différents, certaines circonstances pourront favoriser particulièrement l'un d'eux. En particulier on peut penser que la proportion de molécules décomposées par choc direct ou échauffement local est beaucoup plus importante dans l'action des rayons α que dans celle des rayons β , l'énergie cinétique des particules α et leur masse étant beaucoup plus grande que celles des particules β . Une indication dans ce sens est peut-être donnée par la composition des gaz obtenus. Dans le cas des rayons α , que l'on fait agir, soit seuls, soit en même temps que les rayons β , on a toujours obtenu un mélange d'hydrogène et d'oxygène plus riche en hydrogène que le mélange tonnant, mais avec une proportion d'oxygène toujours assez grande. Au contraire, dans le cas de l'action des rayons pénétrants seuls, nous avons vu que l'oxygène était presque complètement absent, et l'on est ainsi tenté de conclure que les rayons β produisent la décomposition presque entièrement suivant le mécanisme de l'électrolyse, tandis que les rayons α peuvent produire la décomposition suivant

les divers modes d'action. Cependant, une autre action peut intervenir; dans le cas des rayons α , les produits de la décomposition se trouvent momentanément le long du parcours des rayons à une concentration relativement grande, et des actions chimiques peuvent se produire plus facilement: par exemple, l'eau oxygénée peu se décomposer en O^2 et H^2O .

On pourrait peut-être avoir des renseignements plus précis, en faisant agir des rayonnements bien définis sur l'eau extrêmement pure placée dans des vases de quartz et sur des solutions étendues de divers sels. Si la solution est très étendue, la chance de rencontre d'une particule électrisée avec une molécule dissoute est très faible, par rapport à la probabilité de rencontre avec les molécules d'eau: la décomposition par choc direct ou échauffement local se produira de la même manière; tandis que la décomposition par électrolyse pourra complètement changer de nature, les ions de la molécule saline étant beaucoup plus nombreux que les ions de l'eau. Cependant, il est possible que les phénomènes ne se présentent pas d'une manière aussi simple, car l'hydrogène et l'oxygène formés par choc direct peuvent également réagir sur les molécules salines.

Une différence plus probable doit être obtenue, en faisant agir les mêmes rayons sur l'eau liquide et sur la vapeur d'eau. La décomposition par choc ou échauffement doit vraisemblablement se produire à peu près de la même manière dans les deux cas, car les molécules chimiques sont identiques à l'état liquide et à l'état de vapeur, et l'absorption des rayons est certainement la même pour le même nombre de molécules rencontrées. Au contraire, la décomposition par électrolyse résulte de la présence simultanée des ions électrolytiques, qui se trouvent seulement dans l'eau liquide, et des ions produits par le rayonnement, de telle sorte que ce mode de

décomposition ne doit aucunement intervenir avec la vapeur, il ne peut se produire que dans l'eau liquide.

La quantité de gaz obtenu doit donc être plus grande à absorption égale dans l'eau liquide et la différence peut être, avec quelque vraisemblance, attribuée à une décomposition effectuée par un mécanisme analogue à l'électrolyse. Quelques expériences ont déjà été faites, sur mon conseil, dans cette direction, par MM. Duane et Scheuer, et les premiers résultats montrent qu'il y a, dans le cas des rayons α , une très grande différence entre la quantité de gaz produite dans la vapeur et celle produite dans l'eau liquide, le volume gazeux dans l'eau liquide étant beaucoup plus grand conformément à mes prévisions.

Ce résultat semble indiquer que, même dans le cas des rayons α , le mécanisme qui fait intervenir une électrolyse, est très important.

Des recherches nombreuses devront être encore faites pour élucider complètement le mécanisme des actions chimiques produites par les rayons des substances radio-actives. Les expériences sont en général très délicates, mais la technique est devenue de plus en plus perfectionnée, en particulier grâce à l'habileté et à l'ingéniosité de MM. Duane et Scheuer, et l'on peut espérer obtenir assez rapidement des renseignements importants.

Je pense que les considérations théoriques qui viennent d'être exposées seront un guide utile dans ces recherches.

CHAPITRE II.

Expériences sur la production de l'hélium
par les substances radioactives.

L'étude des relations de l'hélium avec les substances radioactives a eu une influence considérable sur le développement de la jeune science désignée sous le nom de Radioactivité. Elle a fait découvrir le rôle extrêmement important de ce gaz dans la constitution de la matière et a orienté d'une manière définitive les recherches de radioactivité dans la direction la plus féconde.

P. Curie et M^{me} Curie firent les premiers la remarque que les minéraux radioactifs sont également ceux qui contiennent une forte proportion d'hélium, ils pensaient que cette coïncidence n'était pas due au hasard et avaient même recherché si l'hélium est radioactif.

Plus tard, Rutherford et Soddy ⁽¹⁾, dans leur théorie dite *de désintégration*, dont l'une des bases est l'hypothèse de P. Curie et M^{me} Curie sur la transformation atomique des substances radioactives, supposèrent que l'hélium est un des produits de la désintégration atomique.

Cette prévision fut pleinement confirmée par les expériences ultérieures qui montrèrent que l'hélium est produit d'une façon continue par les substances radioactives, et que cette production résulte d'une transformation de ces substances.

La production de l'hélium par les substances radioactives a d'abord été observée avec les sels de radium. Cette découverte, qui d'ailleurs a été amenée très naturellement par les recherches antérieures, est fondamentale; elle est due à Ramsay et Soddy ⁽²⁾. Elle a fourni le

(1) RUTHERFORD et SODDY, *Philosophical Magazine*, 1902.

(2) RAMSAY et SODDY, *Nature*, 1903.

premier exemple certain d'une transformation des atomes, et a permis de décider, d'une manière indiscutable, de la nature des phénomènes de radioactivité,

D'anciennes expériences, effectuées en 1899 par P. Curie et moi, auraient pu conduire à mettre en évidence la formation de l'hélium. Ces expériences consistaient à rechercher la nature des gaz susceptibles d'être produits par les sels de radium; elles avaient été faites à l'occasion de nos recherches sur les phénomènes de radioactivité induite, dans lesquelles nous avons montré que ces phénomènes se produisent par l'intermédiaire des gaz en contact avec les sels de radium. Malheureusement ces expériences ont été faites prématurément : la quantité de radium qui pouvait alors être utilisée était trop petite, et la technique employée par nous n'était pas suffisamment perfectionnée pour nous permettre de constater la présence des quantités extrêmement petites d'hélium dégagées par les préparations de radium qui ont été employées.

Il était réservé aux savants anglais Ramsay et Soddy de mener à bien cette importante recherche pour laquelle ils étaient d'ailleurs particulièrement préparés. Le premier, par la découverte de l'hélium dans les minéraux, et par ses travaux sur les gaz rares de l'atmosphère, avait acquis une technique perfectionnée, tout à fait adaptée à la recherche de petites quantités d'hélium; le second, un des auteurs de la théorie de désintégration, avait, en commun avec Rutherford, supposé pour la première fois que l'hélium était un produit de la transformation du radium.

L'étude des produits gazeux dégagés par les substances radioactives, a fait réaliser de grands progrès à la technique des gaz, et l'on peut aujourd'hui séparer, caractériser et mesurer des quantités extraordinairement petites de matière à l'état gazeux. On peut actuellement extraire facilement d'un mélange gazeux complexe, à l'état d'une

grande pureté, vérifiée par l'examen du spectre, un volume d'hélium de l'ordre du centième de millimètre cube, c'est-à-dire environ 2.10^{-10} gramme de matière, dont la mesure peut être faite avec une bonne précision; si l'on veut se contenter de caractériser le gaz par son spectre, il suffira probablement d'une quantité mille fois plus petite, c'est-à-dire un cent-millième de millimètre cube ou 2.10^{-13} gramme de matière.

Il faut ajouter que les propriétés de l'hélium rendent sa séparation des autres éléments gazeux relativement facile : il est complètement inerte au point de vue chimique, et ne se condense pas sensiblement dans le charbon à la température de l'air liquide.

Dans les premières expériences de Ramsay et Soddy, l'hélium fut recherché dans les gaz dégagés par une solution de bromure de radium contenant environ 3^{es} de ce sel.

Les gaz furent extraits avec une pompe à mercure et introduits dans un appareil permettant d'éliminer tous les gaz autres que l'hélium.

Le mélange gazeux fut d'abord soumis à l'action d'un fil de cuivre partiellement oxydé porté à une température élevée par le passage d'un courant électrique. Dans ces conditions, le cuivre absorbe l'oxygène, et l'oxyde de cuivre transforme l'hydrogène en eau et les gaz carburés en gaz carbonique. L'eau était absorbée par de l'anhydride phosphorique. Le résidu gazeux fut comprimé à l'aide du mercure dans un petit tube capillaire dont une partie pouvait être plongée dans l'air liquide, l'émanation du radium qui pouvait être présente se condensait, ainsi que le gaz carbonique et la nature du gaz restant fut déterminée par l'examen spectral. Dans une première expérience, la raie jaune de l'hélium fut seule visible, mais dans d'autres expériences, toutes les raies de l'hélium furent observées.

Le résultat de Ramsay et Soddy fut confirmé en pre-

mier lieu par une expérience due à P. Curie et Dewar ⁽¹⁾. Une assez grande quantité de radium ayant été enfermée dans un tube de quartz et le vide ayant été fait sur le sel en fusion, le tube fut scellé sous le vide. Après quelques semaines, le sel fut de nouveau fondu, et l'examen du spectre du gaz dégagé révéla la présence de l'hélium.

Après la découverte de Ramsay et Soddy, j'entrepris d'établir une méthode aussi perfectionnée que possible pour la séparation de petites quantités d'hélium, de manière à pouvoir rechercher, avec quelque chance de succès, si l'hélium est produit aussi par l'actinium, la nouvelle substance active que j'avais découverte quelque temps auparavant, mais dont les propriétés radioactives sont très différentes de celles du radium.

Grâce à P. Curie et M^{me} Curie qui voulurent bien mettre à ma disposition une solution contenant environ 0^g,1 de bromure de radium, je pus faire des expériences nombreuses et, après un apprentissage assez long, au cours duquel je réussis à observer un très grand nombre de fois la production de l'hélium par le radium, je fus en possession d'une technique expérimentale, différente de celle utilisée par les savants anglais, d'un emploi relativement facile, et permettant, je crois, d'obtenir des résultats plus précis et plus sûrs.

Je décrirai plus loin en détail cette technique à propos de mes expériences sur les gaz dégagés par l'actinium; j'indiquerai seulement maintenant le principe de la méthode et les résultats que j'ai obtenus avec le radium.

J'ai effectué deux séries d'expériences, une première série en 1904-1905 et une deuxième série en 1909. Dans les deux cas, j'ai utilisé une solution de bromure de radium. La solution était placée dans un appareil analogue à celui que j'ai décrit, qui permet de conserver les

(1) CURIE et DEWAR, *Comptes rendus*, 1904.

gaz dégagés par une solution. Ces gaz étaient ensuite transportés, sans l'intervention de la pompe à mercure, dans des appareils dans lesquels on pouvait, à l'aide de réactifs chimiques convenables, le débarrasser de tous les gaz étrangers qu'il pouvait contenir. Le gaz restant était ensuite comprimé dans une partie capillaire : une portion servait à obtenir le spectre, ce qui permettait de vérifier sa pureté, une autre portion, qui constituait une proportion connue, généralement la moitié, de la totalité du gaz, était utilisée pour la mesure du volume.

Dans les expériences ayant seulement pour but de constater la formation de l'hélium, je me suis toujours astreint à ne pas employer la condensation sur le charbon à la température de l'air liquide, car le procédé peut conduire à des conclusions erronées. En effet, si de l'air est resté dans l'appareil ou s'il y a eu une introduction au cours des opérations, on absorbe par le charbon tous les gaz de l'air, à l'exception de l'hélium et du néon, et l'on peut ainsi conclure à la formation de ces gaz dont la présence est purement accidentelle. Cette erreur se produit d'autant plus facilement que la quantité d'hélium à rechercher est plus petite. Certains résultats inexacts qui ont été annoncés par M. Ramsay, résultent de l'emploi de cette méthode. Au contraire, lorsque la purification par le charbon refroidi n'a pas été employée, la présence initiale de l'air est révélée par l'apparition dans le gaz restant du spectre de l'azote, ou, si celui-ci a été absorbé, du spectre de l'argon. Pour cette raison, je n'emploie la condensation sur le charbon que pour une dernière purification de l'hélium, lorsque cela est nécessaire, et lorsqu'on connaît déjà avec certitude, la nature des gaz produits. D'ailleurs, la technique que j'utilise est suffisamment parfaite pour que cette purification soit généralement inutile.

J'ai constaté ainsi dans toutes mes expériences, que l'hélium est le seul gaz inerte produit par une solution de

bromure de radium. Celle-ci contient comme substances actives le radium, l'émanation, et les constituants de la radioactivité induite (radium A, B et C).

Le fait que l'on obtient de l'hélium pur, élimine donc la possibilité de la formation d'un autre gaz inerte dans la désintégration de ces produits ou dans leur action sur l'eau. Certains résultats annoncés à plusieurs reprises par M. Ramsay sont ainsi contredits, en particulier, la formation de néon ou d'argon par action de l'émanation du radium sur l'eau. D'ailleurs, les expériences de M. Ramsay ont été reprises par MM. Rutherford et Royds, qui ont conclu dans le même sens et ont attribué les résultats de M. Ramsay à une introduction accidentelle d'air.

J'ai déterminé dans ces expériences le volume de l'hélium dégagé. Les mesures ont montré que le dégagement est tout à fait régulier. Lorsqu'on extrait les gaz à intervalles sensiblement égaux d'une même solution de radium, on obtient des quantités d'hélium très sensiblement égales entre elles. Par exemple, en 1905, j'ai obtenu les nombres suivants qui montrent que la méthode d'extraction et de purification doit être précise, car si le gaz contenait des impuretés en quantité notable, la proportion de ces impuretés ne serait pas constante dans les différentes expériences :

			Moyenne par jour.
		^{mm³}	^{mm³}
1.	Production pendant 33 jours...	0,176	0,0535
2.	» 38 » ...	0,190	0,0500
3.	» 40 » ...	0,220	0,0550

(Moyenne : 33^{mm³} par gramme de radium et par an).

D'autres expériences, effectuées en 1909 avec une autre solution, ont donné des résultats encore plus réguliers, avec une moyenne plus élevée de 55^{mm³} par gramme et par an. Cependant ces nombres ne peuvent, comme cela a été reconnu plus tard, donner une mesure exacte

de la quantité totale d'hélium dégagé par le radium accompagné de ses produits de transformation.

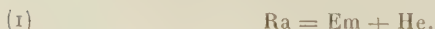
L'hélium, au moment de sa formation, est émis sous forme de particules α . Ces particules sont animées d'une très grande vitesse, de l'ordre de $20\,000\text{ km}$ par seconde, et sont capables de traverser une épaisseur notable de matière. Lorsque ces particules rencontrent une paroi solide, elles peuvent ainsi s'enfoncer jusqu'à une certaine profondeur et rester ensuite emprisonnées. Dans le cas du verre, l'épaisseur traversée peut être de l'ordre d'un $\frac{4}{30}$ de millimètre. On comprend facilement que des atomes de gaz enfermés à une pareille profondeur doivent éprouver la plus grande difficulté à sortir de la paroi. Des expériences directes, dues à Rutherford et Roysds, ont montré que cette absorption des atomes d'hélium est bien réelle; aussi toutes les fois que les particules α peuvent rencontrer la paroi avec une grande vitesse, et qu'il n'est pas possible de dégager à nouveau l'hélium inclus, les mesures doivent accuser un déficit important dans la production. C'est ce qui a été constaté dans les expériences de Ramsay et Soddy, dans les miennes, et dans toutes celles dans lesquelles on a opéré avec les sels de radium en solution. Les substances actives qui sont en solution, sont cependant dans des conditions très favorables pour un dégagement complet du gaz hélium, car les particules α sont arrêtées par la solution elle-même, et comme le coefficient de solubilité dans l'eau de l'hélium est très faible, son extraction se fait très facilement; mais, en dehors des rayons α émis par le radium lui-même contenu dans la solution, il existe un grand nombre de rayons émis par l'émanation et les constituants de l'activité induite, dont une partie seulement reste en solution, le reste étant dans le gaz ou contre les parois. Une partie importante de l'hélium peut donc être absorbée dans le verre.

Pour éviter cet inconvénient, il faut que toutes les parti-

cules α soient absorbées par une matière susceptible de le restituer facilement. Le procédé qui a été employé à cet effet, d'abord par Dewar ⁽¹⁾, puis par Rutherford ⁽²⁾ consiste à utiliser un sel de radium solide qui a été préalablement fondu. Dans ces conditions, l'émanation reste pour la plus grande partie absorbée par le sel. Lorsqu'on chauffe celui-ci à une température élevée, de manière à l'amener à l'état de fusion, tout l'hélium emmagasiné dans le sel est dégagé.

Aussi, tandis que les expériences de Ramsay et Soddy conduisent à supposer une production de 20^{mm^3} par gramme de radium et par an et les miennes de 33^{mm^3} à 54^{mm^3} celles de Dewar ⁽¹⁾ et de Rutherford ⁽²⁾ conduisent à des nombres beaucoup plus élevés (160^{mm^3} environ).

Pour obtenir le débit total d'hélium fourni par une quantité de radium donné, il ne suffit pas de diviser le volume mesuré dans les conditions qui viennent d'être précisées, et de diviser ce volume par la durée d'accumulation du gaz entre deux prises consécutives. En même temps que l'hélium, on extrait l'émanation présente et l'hélium susceptible d'être dégagé par cette émanation, n'est pas recueilli. Il faut donc faire une correction, et celle-ci peut être facilement calculée, si l'on admet les lois de transformation du radium, de l'émanation et des constituants de la radioactivité induite, et l'identité des particules α avec les atomes d'hélium. On sait que le radium se détruit peu à peu et que chaque atome donne un atome d'émanation et un atome d'hélium :



Cette transformation est extrêmement lente, et l'on peut supposer que, pendant la durée d'accumulation,

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc.*, 1908-1910.

⁽²⁾ *Phil. Mag.*, 1911.

la quantité présente de radium reste constante; la loi de transformation étant une loi d'action de masse, le débit d'hélium et d'émanation peut être supposé constant. Si a représente la quantité de radium, q le volume d'hélium dégagé par seconde par 1^g de radium, l'équation (1) montre que ce nombre représente également le volume de l'émanation produite pendant le même temps. Pendant l'intervalle de temps dt , le volume d'hélium dégagé par le radium seul sera

$$dv_1 = aq dt.$$

La destruction de l'émanation et des produits à évolution rapide qui suivent (radium A, radium B, radium C) entraîne la production de 3 atomes d'hélium par atome d'émanation détruite; la production de l'émanation mesurée en volume est $aqdt$; sa destruction spontanée est proportionnelle à la quantité présente et à la constante λ qui caractérise sa vitesse de transformation.

Soit v le volume de l'émanation au temps t .

Le volume d'hélium fourni pendant l'intervalle de temps dt sera

$$dv_2 = 3\lambda v dt,$$

on montre facilement que

$$v = \frac{aq}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}), \quad \text{d'où} \quad dv_2 = 3aq(1 - e^{-\lambda t}) dt;$$

la quantité totale d'hélium produit pendant dt sera

$$dV = dv_1 + dv_2 = aq(4 - 3e^{-\lambda t}) dt,$$

et V , le volume produit au bout du temps t d'accumulation

$$V = aq \int_0^t (4 - 3e^{-\lambda t}) dt = 4aq t - \frac{3aq}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}).$$

La quantité qu'il est intéressant de déterminer, c'est le volume d'hélium qui serait obtenu si une partie de l'émanation n'était pas perdue lors de l'extraction du

gaz. Cette quantité V' est évidemment égale à $4 aqt$; on aura alors

$$V' = V \left(\frac{1}{1 - \frac{3(1 - e^{-\lambda t})}{4\lambda t}} \right);$$

on voit immédiatement que si t devient suffisamment grand, le volume V devient égal à V' , mais ce temps doit être de l'ordre de plusieurs mois pour que la différence soit négligeable.

La détermination très exacte du débit d'hélium produit par le radium offre un grand intérêt, elle permet de calculer diverses grandeurs très importantes. En premier lieu, on peut en déduire immédiatement la vitesse de destruction du radium et calculer sa vie moyenne. C'est là probablement la méthode la plus précise que nous ayons à notre disposition, si les transformations qui ont lieu à partir du radium sont bien celles que nous admettons aujourd'hui. On peut d'ailleurs avoir une vérification de la justesse des théories des transformations qui ont lieu à partir du radium, en comparant le volume d'hélium dégagé au volume de l'émanation en équilibre avec une quantité donnée de radium. On a déjà pu comparer entre elles les valeurs qui ont été obtenues jusqu'à présent et la concordance a été aussi bonne qu'on peut l'espérer d'après la précision des mesures, mais celles-ci demanderaient à être faites à nouveau avec une grande exactitude, et cela sera maintenant plus facile, car la préparation d'un étalon de radium établi dans de très bonnes conditions permet des comparaisons plus rigoureuses entre des expériences faites dans des laboratoires différents. On sait aujourd'hui que la totalité des atomes d'une même substance active ne se transforme pas dans la même direction; par exemple, le radium C donne naissance à deux substances actives différentes. De pareilles

anomalies pourraient peut-être être découvertes par la comparaison entre des nombres trouvés pour le volume de l'hélium et celui de l'émanation dégagée.

J'aurai l'occasion d'indiquer plus loin comment on peut utiliser la mesure du volume de l'hélium pour déterminer des grandeurs très importantes utilisées dans des domaines très différents de celui de la radioactivité.

FORMATION DE L'HÉLIUM PAR L'ACTINIUM ⁽¹⁾.

Après la découverte de Ramsay et Soddy, il était très important de savoir si la formation de l'hélium est un phénomène particulier au radium, ou s'il se produit également avec les autres substances radioactives, et même en l'absence de substances radioactives. C'est dans le but d'effectuer des expériences sur ces différents points que je me suis efforcé d'acquérir une technique très précise. Mes premières expériences, effectuées dans le courant de l'année 1905, portèrent sur l'actinium.

L'actinium a été découvert, comme le radium, dans les résidus du traitement de la pechblende, il accompagne au point de vue des séparations chimiques, le groupe d'éléments connus sous le nom de *terres rares*, et s'en sépare très difficilement. Cependant, par des cristallisations fractionnées en solution nitrique de nitrates doublés de la série magnésienne, je pus pousser la concentration assez loin et obtenir des matières relativement concentrées. L'actinium est une substance dont la transformation s'effectue lentement en donnant naissance à une succession de substances radioactives à évolution plus rapide (radioactinium, actinium X, émanation, actinium A, actinium B, actinium C). Son émanation, par sa loi de disparition extrêmement rapide (décroissance de moitié en 3⁸,9) se distingue d'une manière très

(¹) *Comptes rendus*, 1905.

nette de l'émanation du radium, et les circonstances de production des phénomènes de radioactivité induite sont également assez différentes de celles de l'activité induite produite par l'émanation du radium. Le dégagement de l'émanation se fait généralement plus facilement à partir des composés à l'état solide qu'à partir d'une solution de telle sorte que celle-ci contient la presque totalité des substances actives qui dérivent de l'actinium.

Les différents corps de cette famille émettent des rayons analogues aux rayons du radium, rayons α , rayons β et rayons γ . L'actinium accompagné de ses dérivés devait donc, d'après l'hypothèse de Rutherford sur la nature des rayons α , produire de l'hélium d'une manière continue. Comme on le verra plus loin, j'ai pu constater cette production et mesurer le débit d'hélium. Ce fait a été le premier argument nouveau important en faveur de l'hypothèse de Rutherford. Il a montré le rôle fondamental de l'hélium dans les transformations des substances radioactives et dans leur constitution.

J'ai utilisé dans mes expériences, une solution de chlorure relativement concentrée en sel, et des fluorures desséchés dans le vide à une température suffisamment élevée pour éliminer l'eau aussi complètement que possible. Je voulais ainsi éliminer la possibilité d'une action de la matière active sur l'eau; il n'était pas absurde de supposer, au moment où ces expériences ont été faites, que l'hélium pouvait provenir d'une action des rayons sur les éléments de l'eau.

La solution d'actinium fut introduite, bouillie et chaude, dans un appareil analogue à celui qui a été décrit à propos du phénomène de décomposition de l'eau; l'élimination de l'air avait été faite aussi complètement que possible, en faisant le vide à plusieurs reprises, en faisant bouillir la solution et en effectuant des lavages

de l'appareil à l'aide d'un gaz facilement absorbable. J'ai employé à cet effet, soit le gaz tonnant produit dans un petit voltamètre, soit l'oxygène pur obtenu par décomposition, sous l'influence de la chaleur, de l'oxyde rouge de mercure ou du permanganate de potasse. Le voltamètre permet d'obtenir des quantités relativement grandes de gaz et est d'un emploi très commode, mais le gaz obtenu est saturé d'humidité et peut mettre rapidement hors de service les appareils desséchants; aussi ai-je souvent employé l'oxygène pur et sec, dégagé à partir d'oxyde de mercure placé dans un petit tube en verre dur chauffé directement à la flamme d'un bec Bunsen; la quantité d'oxygène obtenu est faible, mais elle est suffisante lorsque, après chaque introduction de gaz, un vide bien complet est effectué.

Après que l'appareil a été complètement purgé d'air, on fait monter le mercure dans le manomètre, on ferme le robinet au-dessus du tube du manomètre et l'on scelle à la lampe le tube de communication avec les appareils à faire le vide. On peut alors attendre en toute sécurité pendant plusieurs semaines avant d'extraire les gaz et d'y chercher l'hélium.

Lorsque la durée de l'accumulation a atteint un temps suffisant, une cinquantaine de jours dans le cas de la solution d'actinium qui a été employée, on coupe le tube de verre qui avait été scellé, la communication avec la solution restant interrompue par le robinet et le manomètre à mercure, et l'on soude ce tube à l'ensemble des appareils à absorption et à l'installation permettant de faire le vide.

Dans toutes ces expériences, on a intérêt à établir les communications à l'aide de tubes de verre soudés, sans employer de cire ou de mastic; on peut alors chauffer l'ensemble des appareils pendant que le vide s'établit, et l'on élimine aussi beaucoup plus facilement les gaz

qui sont collés à la surface du verre; on élimine également les causes de fuites qui peuvent se produire par rupture des mastiquages. Ces soudures sont faites sur place à l'aide d'un petit chalumeau à main, l'air soufflé peut être obtenu à l'aide d'une double poire de caoutchouc avec soupapes, que l'on trouve dans le commerce. On peut très facilement faire fonctionner cette petite soufflerie à l'aide du pied, de telle sorte que l'opérateur peut effectuer seul toute espèce de soudure pour relier les différentes parties de l'appareil. Ces soudures, lorsqu'on prend soin de fixer et de rapprocher convenablement les deux parties à relier, sont très faciles à exécuter, et une personne même très peu au courant du travail du verre, peut aisément les réussir.

Tous les tubes de communications ayant été soudés, on fait le vide sur l'ensemble des appareils à absorption en effectuant plusieurs lavages avec l'oxygène pur. La perfection du vide est vérifiée à l'aide d'une jauge de Mac Leod permettant d'apprécier une pression de $\frac{1}{20\,000}$ de millimètre de mercure.

L'ensemble de l'installation est représenté dans la figure 5. Elle comprend trois parties : 1^o l'appareil producteur des gaz à examiner, décrit précédemment, et contenant la solution d'actinium; 2^o les appareils pour le vide (pompe Gaede), pour la production de gaz entièrement absorbables (voltamètre et tube à oxyde de mercure), et pour la mesure de la pression (jauge de Mac Leod); enfin 3^o l'appareil d'absorption pour la purification de l'hélium.

Ce dernier est constitué par un tube de verre contenant de l'anhydride phosphorique, de la potasse fraîchement fondue, de l'oxyde de cuivre, du cuivre métallique et enfin du lithium. Ces différentes substances sont disposées dans le tube dans l'ordre indiqué par la figure.

Le lithium a pour but d'absorber l'azote. Théoriquement celui-ci devrait être absent de l'appareil; cependant la

solution contient souvent un peu d'acide nitrique et une petite trace d'air peut rester dans les appareils; il est donc nécessaire d'avoir la possibilité d'absorber l'azote. Le lithium attaque très facilement le verre lorsqu'il est chauffé; pour éviter cette attaque, on l'introduit dans un petit tube de nickel placé à l'intérieur du tube de

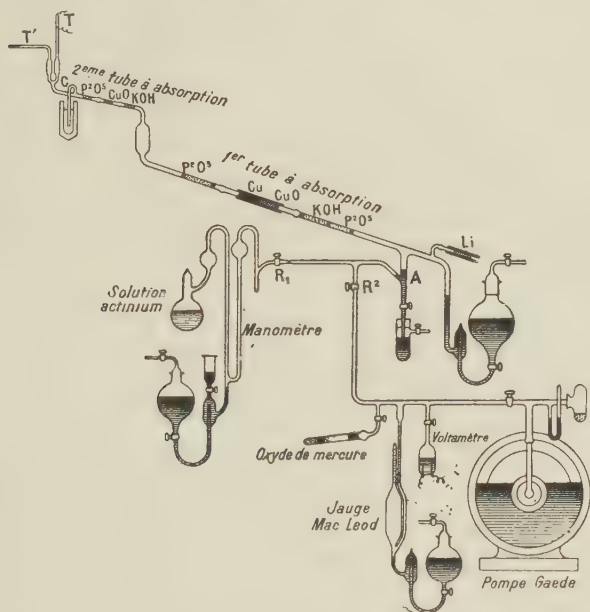


Fig. 5.

verre. Le lithium que j'ai employé dans différentes expériences de ce genre, effectuées depuis 7 ou 8 ans, provient toujours d'un petit lingot de lithium pur, qui m'a été donné par M. Guntz au début de ces recherches. Le lithium est conservé en vase scellé dans le vide, car il a la propriété d'absorber l'azote à froid : un petit morceau de lithium laissé à l'air est, au bout de quelque temps, entièrement transformé en azoture. Le même tube à lithium peut d'ailleurs servir pour plusieurs expériences et

dans ce tube, on place seulement quelques centigrammes de lithium. Pour obtenir une absorption rapide de l'azote, il suffit de chauffer légèrement; mais si la température est suffisamment élevée pour que, dans le vide, le lithium émette des vapeurs, l'absorption est pour ainsi dire instantanée et absolument complète. Le tube à lithium est placé dans un tube soudé latéralement au tube principal d'absorption, et porte un étranglement qui permet de le séparer lorsque l'absorption de l'azote est terminée. On évite ainsi de faire passer le mercure sur le lithium lui-même, comme on le fait pour les autres réactifs, et l'on peut utiliser plusieurs fois le même tube à lithium. Le mercure dissout le lithium et l'amalgame formé pourrait provoquer très facilement des dégagements gazeux avec les autres matières absorbantes.

Les autres réactifs sont disposés en deux groupes. Dans le premier groupe, ils sont placés dans un tube de 7^{mm} à 8^{mm} de diamètre dans l'ordre indiqué par la figure; l'anhydride phosphorique et la potasse sont fixés entre des tampons de coton de verre. L'anhydride phosphorique est introduit en poudre dans le tube de verre, en tassant assez fortement la poudre et en évitant d'introduire en même temps les petites particules de phosphore non brûlé qui l'accompagnent souvent, puis on chauffe assez fortement le tube de verre à l'endroit où se trouve l'anhydride. L'anhydride se transforme en un petit bloc détaché du verre qui occupe un volume beaucoup moindre. Cette opération a d'abord pour résultat d'oxyder complètement les composés phosphorés qui n'auraient pas été complètement brûlés, elle rend l'anhydride phosphorique beaucoup moins susceptible d'absorber les gaz qui ne réagissent pas chimiquement sur lui, enfin, elle rend le passage tout à fait libre dans le tube de verre pour la diffusion rapide des gaz et l'écoulement du mercure.

La potasse est employée après avoir été de nouveau

fondue jusqu'à fusion tranquille dans un creuset d'argent; elle est ainsi déshydratée et n'a pas de tension de vapeur. Elle est destinée à absorber le gaz carbonique. On sait que l'absorption de ce gaz est d'autant plus difficile que la potasse est plus sèche. Cependant j'ai toujours préféré employer une potasse complètement déshydratée pour ces expériences, car la tension de vapeur d'eau de la potasse ordinaire est très gênante, cette vapeur d'eau met rapidement hors de service l'anhydride phosphorique placé à côté et, malgré un excès d'anhydride, il est très difficile d'obtenir des gaz secs. D'ailleurs, la quantité de gaz carbonique à absorber est très petite et les petits morceaux de potasse absorbent toujours un peu d'eau pendant l'introduction dans le tube et au moment de l'arrivée des gaz provenant de la solution.

Le cuivre et l'oxyde de cuivre ont pour but d'absorber l'oxygène, de transformer l'hydrogène en vapeur d'eau et d'oxyder les composés carbonés qui se trouvent toujours en petite quantité dans le mélange gazeux à étudier. L'oxyde de cuivre peut être constitué par de petits fils de cuivre oxydés qui servent pour les analyses organiques; on peut aussi oxyder au rouge un petit rouleau de toile métallique de cuivre. Le cuivre, placé sous forme de toile métallique roulée, a été réduit par la vapeur d'alcool, puis chauffé dans le vide.

Pour que les réactions se produisent, il faut chauffer le cuivre et l'oxyde de cuivre à une température suffisamment élevée, au rouge naissant, et le tube qui les contient doit être en verre peu fusible. Ce tube est soudé aux tubes de cristal ou de verre de Thuringe avec lesquels sont faites les autres parties de l'installation par l'intermédiaire d'un verre spécial très fusible qui adhère bien aux deux espèces de verre. On roule autour de la partie qui doit être chauffée, une lame de cuivre de $\frac{1}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ de millimètre d'épaisseur, de manière à former une gaine

métallique de plusieurs millimètres d'épaisseur. On peut alors chauffer sans précaution, directement avec un bon bec Bunsen, jusqu'à la température voulue.

Le deuxième groupe de matières absorbantes est placé vers l'extrémité de l'appareil; il est disposé de la même manière dans un tube beaucoup plus étroit (2^{mm} à 3^{mm} de diamètre) et contient des quantités beaucoup plus petites de matières absorbantes. Ce deuxième tube à absorption a pour but de compléter l'élimination des gaz absorbables lorsque le volume de ces gaz est devenu plus petit. Entre les deux tubes à absorption est placé un réservoir cylindrique ayant 30^{cm³} à 60^{cm³}, ce qui augmente très notablement le volume total, rend l'introduction du gaz moins longue et plus complète, et certaines opérations plus parfaites.

L'absorption par le premier tube n'est jamais absolument complète et il semble que, lorsque la pression des gaz devient extrêmement faible (inférieure à $\frac{1}{10\,000}$ de millimètre de mercure), l'absorption cesse de se faire, ou du moins se fait extrêmement lentement, comme si les réactions d'absorption étaient légèrement réversibles. Lors de la première absorption, les gaz occupent un volume de 50^{cm³} à 100^{cm³}, tandis qu'à la seconde absorption, ce volume est seulement de 2^{cm³} à 5^{cm³}.

A l'extrémité du second tube à absorption, se trouvent les tubes dans lesquels on recueillera finalement le gaz à étudier et à mesurer. J'ai souvent employé le dispositif montré par la figure, qui permet de mesurer le volume du gaz et en même temps de pouvoir caractériser sa nature et sa pureté par l'analyse spectrale. Deux tubes de même volume, de sections connues par un calibrage au mercure, sont disposés parallèlement et soudés à un tube capillaire formant fourche. A l'extrémité de l'un des tubes est soudé un tube capillaire (de $\frac{1}{10}$ à $\frac{5}{10}$ de millimètre de diamètre suivant les cas), rempli de mercure

sur une petite longueur; à l'extrémité de l'autre tube est fixé un tube de Plucker constitué par un petit tube capillaire portant soudés deux fils de platine fins. On s'efforce, dans certains cas, de donner à ce tube de Plucker, le plus petit volume possible, de manière à déceler des quantités de gaz extrêmement petites. On peut arriver à donner au tube un volume très inférieur à 1^{mm}³.

Pour compléter la purification du gaz hélium, on peut utiliser le charbon refroidi; on branche alors latéralement, à l'extrémité du second tube à absorption, un tube capillaire contenant quelques fragments de charbon obtenu par la calcination à haute température de la coque de noix de coco; une fraction de milligramme de charbon est suffisante. Ce tube pourra être plongé dans l'air liquide.

Les tubes d'absorption communiquent avec un appareil contenant du mercure qui pourra être refoulé par une manœuvre convenable; le dispositif est le même que dans la jauge de Mac Leod déjà décrite et dans l'appareil contenant la solution active.

La communication avec l'appareil contenant les gaz à étudier se fait par l'intermédiaire d'un tube en Y dans lequel on peut faire monter du mercure.

L'installation dans son ensemble paraît compliquée; cependant une grande partie peut rester fixe et servir pour un grand nombre d'expériences. Pour chaque expérience nouvelle, il suffit de remplacer les tubes à absorption et les petits tubes capillaires terminaux, et de souder entre elles les différentes parties. Cette opération peut être faite en une seule journée lorsqu'on a un peu l'habitude du travail du verre.

Lorsque le vide a été fait à plusieurs reprises dans l'appareil, jusqu'au mercure contenu dans le manomètre, et qu'on est bien certain que l'air a été complètement éliminé, on fait passer la totalité des gaz contenus dans l'appareil à solution dans l'appareil à absorption, en opérant

de la manière suivante. On fait monter le mercure dans le tube en Y de manière à laisser quelques millimètres de mercure au-dessus de la fourche, on abaisse le mercure contenu dans le manomètre et, le robinet R_2 étant fermé, on ouvre le robinet R_1 , puis on le referme. Une partie du gaz est entré dans l'appareil à absorption en barbotant à travers le mercure du tube en Y. On chauffe le cuivre et l'oxyde de cuivre : l'hydrogène et l'oxygène sont rapidement absorbés et la pression devient très faible, ce qu'on peut constater par l'aspect de la décharge dans le petit tube de Plucker; on peut alors ouvrir de nouveau le robinet R_1 et une nouvelle quantité de gaz est introduite, tout retour en arrière des gaz déjà entrés dans l'appareil à absorption est empêché par le mercure contenu dans le tube en Y, dans lequel on peut faire la branche dirigée sur la solution beaucoup plus étroite que celle dirigée vers le tube à absorption. D'ailleurs, ce tube en Y n'est pas indispensable; si le robinet R_1 est laissé ouvert très peu de temps, le courant gazeux empêche toute diffusion en arrière.

Après chaque introduction de gaz, on attend que l'absorption ait été suffisante pour que la pression soit très faible. On peut répéter cette opération un nombre de fois aussi grand qu'on le veut, car la pression dans l'appareil à solution est toujours au moins égale à la tension maxima de la vapeur d'eau. Comme la pression est toujours très faible dans les tubes à absorption, on introduit chaque fois une fraction du gaz restant égale au rapport du volume des appareils d'absorption au volume de l'appareil à solution. Lorsque les gaz ne sont pas dégagés par une solution mais par une substance solide, il faut chauffer cette substance pour favoriser le dégagement, et pour entraîner complètement les gaz dégagés, on peut remplacer la vapeur d'eau par le gaz dégagé d'un voltamètre ou par de l'oxygène produit dans un tube à oxyde

de mercure, et faire passer par le même procédé la totalité des gaz à étudier dans l'appareil à absorption. Ce procédé que j'ai utilisé dans toutes mes expériences est très supérieur à l'extraction du gaz par une pompe à mercure, avec transport dans une éprouvette, et refoulement dans un appareil à absorption, car l'extraction à la pompe à mercure n'est pas exempte de risques d'introduction d'air.

Lorsque la totalité des gaz est introduite, on peut faire monter le mercure dans le manomètre de l'appareil à solution, fermer le robinet R₁ et séparer cet appareil au chalumeau. On complète l'absorption en chauffant l'oxyde de cuivre et le lithium, et l'on peut suivre les variations d'aspect du tube de Plucker : lorsque l'absorption est suffisante, la décharge refuse généralement de passer. On fait alors monter le mercure dans le tube d'absorption, un peu au-dessus du branchement du tube à lithium et l'on sépare celui-ci au chalumeau ; un peu du gaz à étudier est ainsi éliminé, mais la correction est facile à déterminer et l'on peut s'arranger pour qu'elle soit une petite fraction du volume total.

Le niveau du mercure est ensuite élevé jusqu'au sommet du réservoir placé entre les deux tubes d'absorption. Pour produire ces déplacements du mercure, il suffit d'établir la pression atmosphérique sur la surface du mercure contenu dans le réservoir, et de manœuvrer le robinet placé à la partie inférieure. On procède ensuite à la deuxième absorption, le gaz occupe alors un volume beaucoup plus petit, puis on fait monter le mercure au-dessus des matières absorbantes du second tube. Dans ces deux absorptions, il est généralement nécessaire d'attendre 12 heures pour que l'élimination du gaz carbonique soit absolument complète.

Lorsque le mercure monte à travers les matières absorbantes, de petites bulles gazeuses peuvent être

emprisonnées sur ces matières; aussi est-il très important, lorsqu'on veut mesurer le volume du gaz, de faire en sorte, qu'au-dessus des matières absorbantes, il reste un volume libre assez grand pour que le volume des bulles emprisonnées soit tout à fait négligeable par rapport au volume total, au moment où cette bulle se trouve retenue. Si l'on opère avec les gaz contenant de l'émanation du radium, on peut se rendre compte de la quantité de gaz qui peut être ainsi retenue, en mesurant l'intensité du rayonnement pénétrant des différentes parties de l'appareil, j'ai pu ainsi constater, qu'en opérant comme je l'indique, la quantité de gaz qui peut être ainsi perdue est tout à fait insignifiante.

Si l'on veut terminer la purification par l'action du charbon refroidi, on plonge le tube à charbon dans l'air liquide et pendant qu'il est ainsi refroidi, quand on juge que l'absorption est terminée, on fait monter le mercure au-dessus du branchement du tube à charbon; une nouvelle quantité de gaz est ainsi éliminée, mais elle peut être calculée; l'on doit toujours utiliser un tube capillaire suffisamment étroit pour que la correction à effectuer, qui est un peu incertaine, soit très petite.

Finalement on fait monter le mercure dans la fourche terminale; le gaz est ainsi séparé en deux parties dans un rapport connu. En même temps que le mercure monte, la pression du gaz augmente. Lorsque la pression dans le tube Plucker est assez grande pour que l'éclat de la lumière de la décharge soit maximum, on sépare celui-ci au chalumeau. Le gaz contenu dans l'autre branche est comprimé jusqu'à ce que le mercure soit dans le tube capillaire, on coupe celui-ci sur le mercure et le gaz à mesurer se trouve enfermé entre deux colonnes de mercure.

Il est assez difficile de se rendre compte des meilleures conditions de mesure facile des très petites quantités

de gaz, moindres par exemple que 1^{mm} à la pression atmosphérique. Si l'on fait occuper au gaz un volume relativement grand, la pression devient très petite et, comme on est obligé d'employer des tubes manométriques étroits, les corrections capillaires deviennent très importantes, et elles ne sont pas toujours déterminées avec exactitude, à cause de l'influence considérable de la propriété des surfaces de mercure. Si la pression du gaz est grande, les corrections capillaires ont beaucoup moins d'importance, mais le volume à mesurer est très petit. Il y a donc à examiner, dans chaque cas particulier, quelles sont les conditions à observer pour avoir le maximum de précision. Cependant, la mesure d'un très petit volume dans un tube capillaire peut se faire avec une grande précision par un calibrage convenable du tube et par la mesure de la longueur occupée par la bulle de gaz dans le tube, et je pense qu'en général on a intérêt à mesurer le gaz sous forte pression quand on veut éviter toute erreur importante et opérer de la manière la plus simple.

J'ai généralement déterminé les petites quantités de gaz obtenues dans différentes expériences de ce genre, en mesurant les dimensions de la petite bulle gazeuse enfermée entre deux colonnes de mercure à la pression atmosphérique. Le tube capillaire soudé à l'extrémité du tube à absorption, doit être choisi aussi régulier que possible et calibré à l'aide du mercure; son diamètre, variable de $\frac{1}{10}$ à $\frac{5}{10}$ de millimètre, doit être tel que la longueur de la bulle soit au moins de quelques millimètres. Cette longueur peut être déterminée avec une machine à diviser; il faut seulement avoir soin avant chaque mesure, de donner des petits chocs au tube de manière que la pression puisse s'établir normalement. On peut faire varier le volume de la bulle en agissant sur la pression extérieure. Lorsque le tube capillaire a été bien

nettoyé, on obtient des mesures très concordantes après ces différentes manipulations.

J'ai également effectué différentes mesures à basse pression, avec le dispositif suivant : le tube capillaire, qui a alors un diamètre un peu plus grand, est fixé dans un bouchon de caoutchouc placé sur un tube contenant du mercure, un morceau du même tube capillaire portant à la partie supérieure un petit réservoir, a été rempli soigneusement de mercure et placé sur le même bouchon de caoutchouc, l'extrémité inférieure plongeant également dans le même bain de mercure (*fig. 6*). On abaisse la

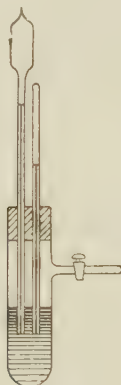


Fig. 6.

pression au-dessus de ce bain de mercure en mettant en communication avec une trompe à eau ; le tube à réservoir fonctionne comme baromètre, et il suffit de déterminer la distance verticale séparant les deux niveaux de mercure pour obtenir la pression du gaz. Cette méthode plus compliquée ne m'a pas paru très supérieure à celle consistant à mesurer la longueur de la petite bulle à la pression atmosphérique, cependant elle est peut-être susceptible d'une plus grande précision si les surfaces de mercure sont absolument propres.

Mes expériences avec la solution d'actinium et le sel solide ont montré que cette substance radioactive donne lieu comme le radium à une production continue d'hélium. Le spectre du gaz fut examiné à l'aide d'un spectroscopie à deux prismes de flint de 60° de la maison Jobin, pour la partie visible, et à l'aide d'un spectrographe en quartz à deux prismes de 60° qui avait été construit sur mes indications par la maison Werlein pour le bleu, le violet et l'ultraviolet. J'ai pu ainsi obtenir de très bonnes photographies donnant le spectre de l'hélium pur.

J'ai effectué des mesures du volume d'hélium avec la même solution après des accumulations pendant des temps déterminés et j'ai constaté ainsi un dégagement régulier d'hélium :

Pour une accumulation de 57 jours.....	0,086
» 55 »	0,064
» 59 »	0,072

(Moyenne : $0^{\text{mm}},45$ par an).

La quantité d'actinium mis en expérience ne pouvant pas être déterminée, puisque l'actinium n'a pas encore été préparé à l'état de sel pur, je n'ai pu tirer, de ce débit de gaz, des renseignements sur la vie moyenne de cet élément. La solution dégageait environ la même quantité d'hélium que 1^{er} de sel de radium placé en solution dans les mêmes conditions. Le rapport entre le volume de gaz résultant de la décomposition de l'eau et le volume de l'hélium a été cependant très différent; il s'est montré sensiblement deux fois plus grand dans le cas de l'actinium què dans le cas du radium. Comme la décomposition de l'eau semble due principalement à l'action des rayons α qui sont précisément la source de l'hélium, on devait s'attendre à une proportionnalité approximative entre la quantité d'eau décomposée et le volume de l'hélium produit. L'écart constaté doit probablement être imputé à la différence d'utilisation des

rayons α . Nous avons vu que, dans le cas du radium, une grande partie des rayons α est émise dans le gaz où la décomposition est beaucoup moindre.

Au cours des expériences effectuées avec le sel solide d'actinium, j'ai pu faire une observation curieuse que je ne puis que signaler, car je n'ai pu en déterminer la cause. Dans mes premiers essais, je n'avais pas effectué la double absorption, et mes gaz étaient toujours impurs; ils donnaient en particulier souvent le spectre de l'hydrogène d'une manière intense et aussi le spectre des gaz carbonés. Cependant plusieurs petits tubes de Plucker présentaient un spectre très faible d'hydrogène et en même temps un spectre *parfaitement continu* depuis le rouge jusqu'à l'ultraviolet de longueur d'onde 300μ . Certains de ces tubes devenaient très lumineux par la décharge et émettaient une belle lumière blanche; la pression du gaz ne devait pas être très forte, car on apercevait des strates dans le tube; le diamètre intérieur du tube était de plus de 1 mm et la décharge éclatait entre deux petits fils de platine soudés dans le tube en face de deux petits renflements. Je n'ai pu déterminer la nature du gaz contenu dans ces tubes; le gaz avait été dégagé par les fluorures sous l'action de la chaleur, peut-être la poudre contenait-elle un peu de matière organique qui a produit des gaz carbonés mais on ne voyait aucune trace des bandes du carbone. J'imagine cependant que le gaz devait être, soit de l'hydrogène, soit un gaz carboné et que des conditions particulières de la décharge ont donné une lumière à spectre continu, mais je n'ai pu déterminer la cause réelle du phénomène qui demanderait à être étudié, car si un gaz peut, dans certaines conditions, émettre un spectre continu par la décharge électrique, il est possible que le spectre continu émis par le Soleil ou certaines étoiles, ait en partie cette origine.

PRODUCTION DE L'HÉLIUM PAR LE POLONIUM.

Quelques années après mes expériences sur l'actinium, M. Soddy réussit à mettre en évidence la production de l'hélium par les sels d'uranium et de thorium en opérant sur plusieurs kilogrammes de matière. D'autre part, des expériences sur les rayons α montraient de plus en plus clairement l'identité des particules α avec les atomes d'hélium. Cependant, plusieurs recherches effectuées dans le but de montrer la production de l'hélium par le polonium avaient conduit à des résultats négatifs, quoique certaines d'entre elles eussent été faites avec des produits très concentrés. Il était très important d'élucider cette question, car le polonium est une substance qui n'émet que des rayons α , et la non-production de l'hélium était en contradiction absolue avec l'hypothèse généralement admise concernant la nature des particules α .

Au cours d'un travail sur le polonium poursuivi depuis plusieurs années, nous avons pu montrer, M^{me} Curie et moi, que les résultats publiés à ce sujet n'étaient pas exacts et que le polonium donne lieu à la production du gaz hélium ; nous avons même pu déterminer le volume de l'hélium produit par une quantité déterminée de polonium.

Ce travail, qui n'est pas encore terminé et dont quelques résultats seulement ont été publiés d'une manière succincte, a été entrepris dans le but de préparer du polonium aussi concentré que possible, pour le caractériser comme élément chimique, pour en étudier les propriétés et pour réaliser quelques expériences importantes à différents points de vue.

Un Mémoire détaillé sera publié par M^{me} Curie et moi sur l'ensemble de ces recherches et je signalerai ici seulement quelques résultats en donnant certains détails sur les expériences relatives à la production de l'hélium.

Le polonium, qui est la première substance radioactive nouvelle découverte par P. Curie et M^{me} Curie, peut être facilement séparé des autres substances radioactives et être obtenu à l'état très concentré; le rayonnement qu'il émet est remarquablement simple; sa loi de décroissance n'est pas très rapide (décroissance de moitié en 140 jours) et a été déterminée avec une bonne précision. Par ces différentes propriétés, le polonium se présente comme un corps radioactif qu'il est très commode d'employer dans un grand nombre de recherches.

L'étude des propriétés du polonium se rattache à des problèmes importants dans le domaine de la Radioactivité. Les travaux de Rutherford sur son mode de formation ont en effet montré que le polonium appartient à la famille du radium, et en est le dernier terme connu à la suite de l'émanation et des radiums A, B, C, D, E; il est souvent désigné sous le nom de *radium F*. Il paraît être le dernier terme radioactif de la série, sa transformation se fait d'une manière simple avec émission d'une seule particule α . Il est probable qu'il donne naissance à un élément non radioactif; celui-ci doit donc être, avec l'hélium, le produit final de la transformation du radium et de l'uranium. Si la suite des transformations qui sont admises pour la série du radium sont exactes, on peut, comme l'a fait remarquer Rutherford, en déduire le poids atomique de l'élément final. Seules les transformations avec émission de particules α entraînent nécessairement un changement dans le poids atomique d'un élément radioactif; les autres transformations doivent consister simplement dans un changement de l'arrangement de l'édifice atomique, et la masse de l'atome ne doit pas être sensiblement altérée. Lorsqu'il y a émission d'une particule α , la différence entre les poids atomiques des deux éléments successifs doit être égale à 3,99, poids atomique de l'hélium. Le poids ato-

mique du radium, d'après les dernières déterminations de M^{me} Curie, est 226, 5. Cinq particules α sont émises successivement par le radium, l'émanation, le radium A, le radium C et le polonium; la diminution du poids atomique après ces différentes transformations doit donc être de 19,8, unités; le poids atomique du terme final ainsi calculé serait alors 206,7. Ce nombre est très voisin du poids atomique du plomb (206,9); aussi a-t-on pensé que cet élément est le produit de la transformation du polonium et, par conséquent, celui de la transformation des autres termes de la série du radium et de l'uranium. Un des problèmes les plus importants parmi ceux qui se présentent actuellement en Radioactivité, est de vérifier si cette hypothèse est exacte, et de déterminer d'une manière certaine la nature de l'élément non radioactif qui vient à la suite du polonium.

Une des grosses difficultés, au point de vue expérimental, est d'obtenir une quantité suffisante de polonium à l'état concentré.

Le procédé le plus avantageux pour avoir une quantité importante de polonium est d'extraire celui-ci des minéraux de radium et d'uranium. En effet, dans ces minéraux, se trouve la quantité maxima de polonium qui puisse être produite par la destruction spontanée du radium qui y est contenu. Cette quantité est d'ailleurs très petite, mais facile à calculer, car l'équilibre radioactif est atteint et la quantité de polonium reste sensiblement constante. Le nombre des atomes de radium qui se transforment dans un temps donné et donnent, après quelques intermédiaires, des atomes de polonium, est égal à celui des atomes de polonium qui se détruisent pendant le même temps. Si λ est la constante de vitesse de destruction du radium, λ' celle du polonium, q la quantité de radium, q' celle de polonium, on doit avoir

$$dq = -\lambda q dt = dq' = -\lambda' q' dt,$$

d'où

$$\frac{q}{q'} = \frac{\lambda'}{\lambda}.$$

Les constantes de vitesse sont égales aux inverses des vies moyennes. θ et θ' , la vie moyenne du radium est 2900 ans, celle du polonium 202 jours ou 0, 55 année; le rapport

$$\frac{q}{q'} = \frac{0,55}{2900} = \frac{1}{5200} \text{ environ,}$$

montre que la quantité de polonium contenue dans un minerai est environ 5000 fois plus petite que celle de radium. Un minerai d'urane déjà riche contient environ 0^g,1 de radium par tonne, il peut donc contenir au maximum $\frac{2}{100}$ de milligramme de polonium. On voit qu'il faut traiter des quantités énormes de minerai si l'on veut obtenir une quantité appréciable de polonium.

Une autre difficulté résulte de la destruction spontanée du polonium. Aussitôt qu'il est séparé des matières radio-actives qui le produisent, il disparaît peu à peu et, pendant la durée des traitements chimiques, qui sont nécessairement très longs puisqu'il faut concentrer le polonium contenu dans plusieurs tonnes de minerai en quelques milligrammes de matières, une quantité importante est détruite.

Après avoir étudié une méthode de traitement, nous avons, M^{me} Curie et moi, fait traiter, dans la petite usine du laboratoire, plusieurs tonnes de résidus de pechblende; un traitement a été également effectué d'après nos indications en Autriche, à l'usine de Saint-Joachimstahl. Une première concentration a été ainsi obtenue, la portion riche en polonium a été traitée au laboratoire suivant d'autres méthodes qui seront décrites en détail dans un autre Mémoire; nous avons finalement obtenu, après plusieurs mois de travail, une préparation de quelques

milligrammes contenant 1 ou 2 pour 100 de polonium. Une autre préparation un peu plus pure a été faite plus récemment et a servi à monter quelques nouvelles expériences.

Avec la première préparation, plusieurs résultats intéressants ont déjà été obtenus. Différentes photographies du spectre d'étincelle de la solution de polonium fraîchement préparée ont été faites, et leur examen a montré que la substance contenait un grand nombre d'éléments. Après avoir caractérisé toutes les raies appartenant à ces éléments, nous avons constaté l'existence de plusieurs raies qui paraissaient nouvelles, et que l'on pouvait attribuer au polonium; l'une de ces raies, de longueur d'onde 4170,5, est assez forte, les autres beaucoup plus faibles et plus incertaines; la raie 4170,5 a été considérée par nous comme caractérisant le polonium. Ces examens spectraux ont malheureusement entraîné la perte d'une quantité importante de polonium.

Pour vérifier l'exactitude de cette attribution, il suffisait d'attendre la destruction de la plus grande partie du polonium et de prendre de nouveau le spectre de la solution; les raies appartenant au polonium devaient disparaître avec celui-ci et il devait apparaître le spectre de l'élément chimique qui lui succède. Malheureusement, la séparation du polonium concentré d'avec le plomb paraît être des plus difficiles, et celui-ci était présent en quantité notable; de telle sorte que, si le plomb est le produit de transformation du polonium, on ne pouvait constater qu'une augmentation relative des raies du plomb par rapport aux raies des autres impuretés du polonium.

La solution de polonium fut laissée à elle-même dans des conditions qui empêchaient toute introduction accidentelle de matière étrangère et en particulier de plomb, pendant près de deux années. Au bout de ce temps, qui est suffisant pour que la transformation du polonium

soit presque totale, des photographies spectrales ont été faites et comparées à celles obtenues avant la destruction du polonium. Les intensités relatives des différents éléments contenus dans la solution étaient les mêmes que dans la solution primitive, exception faite pour les raies du plomb qui avaient notablement augmenté, et pour la raie 4170,5 qui avait complètement disparu.

Le polonium qui n'était connu jusqu'à présent que par des propriétés radioactives disparaissant peu à peu avec le temps, se trouve donc maintenant caractérisé comme élément chimique par un spectre particulier. C'est là une nouvelle confirmation de la sûreté de la méthode de recherches imaginée par P. Curie et M^{me} Curie, pour découvrir des éléments chimiques à l'aide des propriétés radioactives. Les propriétés chimiques du polonium ont été d'ailleurs particulièrement précisées au cours de ces recherches.

La transformation du polonium en plomb est également rendu assez probable par ces résultats. Cependant il convient, étant données les difficultés très grandes de l'expérience, de faire quelques réserves et d'attendre le résultat d'autres expériences organisées plus récemment dans des conditions meilleures. Dans le spectre d'une nouvelle préparation concentrée de polonium qui a été faite par d'autres procédés de séparation chimique, la présence de la raie 4170,5 a déjà pu être constatée.

Les préparations de polonium qui ont servi pour la recherche de l'hélium sont celles qui ont été utilisées dans les recherches précédentes ; aussi diverses précautions ont-elles été prises pour éviter toute introduction de matières étrangères. Ce qu'il était très important d'éviter, même à l'état de trace, était naturellement le plomb. Le plomb peut facilement être introduit au cours de manipulations : il est toujours contenu en petite quantité dans les réactifs chimiquement purs du com-

merce, et lorsque ceux-ci ont été débarrassés par un traitement spécial, le séjour dans un vase de verre quelconque suffit pour les contaminer; d'autre part les peintures murales contenant une grande quantité de céruse, les poussières du laboratoire sont toujours riches en plomb.

Le polonium a été conservé à l'état de solution dans l'acide chlorhydrique étendu additionné d'une petite quantité d'acide nitrique. Nous avons, en effet, constaté qu'au bout d'un certain temps le polonium se précipite spontanément d'une solution ne contenant que de l'acide chlorhydrique; il est probable qu'il se produit une auto-électrolyse de la solution sous l'influence des ions produits par les rayons du polonium; en présence de l'acide nitrique, cette précipitation ne se produit pas.

Pour observer la production d'hélium, la solution fut placée dans un appareil analogue à celui qui a été décrit

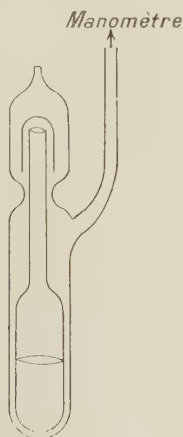


Fig. 7.

précédemment, mais pour éviter une dissolution partielle du verre, ce qui aurait introduit des impuretés gênantes pour l'examen ultérieur du spectre, la solution fut conservée dans un vase de quartz fondu, et ce vase fut placé lui-

même dans l'appareil de verre. Le vase de quartz était recouvert d'un tube de même matière formant chapeau; la figure 7 montre de quelle manière il était disposé dans l'appareil de verre. Avant d'enfermer la solution, une partie aliquote, déterminée avec exactitude par pesée, fut réservée pour certaines expériences.

Dans une première expérience on laissa accumuler les gaz pendant quelques mois, on constata ainsi la décomposition de l'eau et la formation d'hydrogène et d'oxygène. L'appareil fut alors soudé avec les précautions déjà décrites à l'appareil à absorption, dans lequel, pour cette première expérience, on ne fit pas usage de charbon refroidi afin d'éviter toute erreur sur la nature du gaz produit par la solution, et l'on conduisit comme à l'ordinaire l'extraction des gaz et l'absorption de ceux d'entre eux qui sont susceptibles de réagir chimiquement.

Le résultat fut le même que pour le radium et l'actinium, la présence de l'hélium fut révélée par l'examen du spectre; cet hélium était sensiblement pur et son volume fut déterminé par la méthode déjà exposée.

Il fut facile de se rendre compte par une mesure très simple, si l'ordre de grandeur du volume de l'hélium était bien celui qu'on pouvait attendre théoriquement. Il suffit pour cela de mesurer le courant d'ionisation produit par une fraction connue du polonium contenue dans la dissolution. Le polonium fut déposé à l'état de couche très mince par évaporation d'une partie de la dissolution et le courant fut mesuré en valeur absolue par la méthode du quartz piézo-électrique.

On connaît, au moins d'une manière approximative, le nombre des ions produits par une particule α du polonium et par conséquent la charge portée par ces ions; on peut donc déduire de la mesure du courant le nombre des particules α émises au-dessus de la lame de verre. En doublant ce nombre, on obtient celui des particules α

émises par seconde par le polonium placé sur la lame, ce qui permet de calculer le nombre des particules α produites par seconde par tout le polonium contenu dans la solution utilisée pour la production de l'hélium. Soit Δn ce nombre, on a, N étant le nombre des atomes de polonium au moment de la mesure,

$$\Delta n = N\lambda \Delta t, \quad \Delta t = 1 \text{ seconde,}$$

λ est la constante radioactive du polonium, on peut donc calculer N . Le nombre des atomes de polonium présents au moment de la mise en marche de l'expérience d'hélium est

$$N_0 = \frac{N}{e^{-\lambda t_1}} = Ne^{\lambda t_1},$$

t_1 est l'intervalle de temps qui sépare la mise en marche de la mesure. Le nombre des atomes d'hélium dégagés pendant la durée de l'expérience t_2 sera

$$n = N_0 (1 - e^{-\lambda t_2}).$$

En utilisant la constante d'Avogadro (nombre des molécules contenues dans 1 molécule-gramme), on peut calculer le volume occupé par cet hélium. Quoique cette première expérience n'ait pas été faite dans le but d'avoir une grande précision, le nombre ainsi calculé concordait d'une manière satisfaisante avec le volume observé (1).

Des expériences de Rutherford et Royds avaient déjà prouvé d'une manière très directe que, dans le cas des rayons α produits par l'émanation du radium, les particules α sont bien identiques aux atomes d'hélium. Le résultat que nous avons obtenu donne une nouvelle confirmation à cette hypothèse et en montre toute la généralité. Actuellement pour toutes les substances qui

(1) M^{me} CURIE et A. DEBIERNE, *Comptes rendus*, 1910.

émettent des rayons α , et pour lesquelles on a examiné la nature des gaz produits, on a constaté la formation d'hélium, dont le débit, lorsqu'il a été mesuré, est bien celui qui peut être calculé d'après le nombre des particules α émises.

DÉTERMINATION DE LA CONSTANCE D'AVOGADRO.

La charge électrique élémentaire, qui intervient dans un grand nombre de phénomènes, est celle qui est transportée dans l'électrolyse par un ion monovalent, par exemple, par un ion hydrogène. On connaît avec une grande exactitude la charge transportée par un équivalent-gramme (96650 coulombs) on peut donc déduire de la charge élémentaire le nombre d'ions contenus dans un équivalent-gramme qui est égal à celui des molécules contenues dans une molécule-gramme. Cette dernière constante, qui se rapporte à toutes les espèces chimiques, est appelée quelquefois la constante d'Avogadro. Elle peut être déduite de chaque mesure de la charge élémentaire et a été aussi déterminée dans les belles expériences de M. Perrin sur les solutions colloïdales.

L'identité des particules α avec les atomes d'hélium permet de déterminer cette constante d'une manière tout à fait indépendante. Il suffit pour cela de compter le nombre des particules émises par une substance active dans un temps donné, ce qui peut être fait de différentes manières, et de mesurer le volume de l'hélium produit par la même substance pendant le même temps. Le volume de l'hélium dégagé par le radium en équilibre avec ses produits de transformation à évolution rapide, a été déterminé avec une assez bonne exactitude par Dewar et Rutherford. D'autre part, Rutherford et Geiger ont déterminé le nombre de particules α émises par le radium C en équilibre avec une quantité connue de radium. Ces deux

déterminations permettent de calculer la constante d'Avogadro, si l'on admet comme rigoureusement exacte la suite des transformations qui ont été observées jusqu'à présent à partir du radium.

Nous avons pensé, Mme Curie et moi, que la constante d'Avogadro, dont l'importance est fondamentale, pourrait être obtenue d'une manière particulièrement directe et exempte d'incertitude en utilisant le polonium, car avec ce corps, qui est facilement séparé des autres substances actives, on peut déterminer dans des conditions bien définies le nombre de particules α émises en un temps donné et le volume de l'hélium produit pendant le même temps dans la même préparation. La méthode est en principe la plus directe que l'on puisse imaginer, puisqu'elle consiste essentiellement à compter individuellement toutes les molécules qui entrent dans la composition d'un volume donné de gaz. Le polonium est une substance radioactive simple dont la constante peut être obtenue avec une bonne précision, elle n'émet qu'une seule espèce de particules α , la mesure du débit d'hélium produit peut se faire dans des conditions très favorables et nous pensons que cette méthode est non seulement la plus sûre par l'interprétation simple de ses résultats, mais qu'elle est susceptible d'une grande précision.

Nous avons déjà pu faire une détermination de la constante d'Avogadro d'après cette méthode et d'autres mesures, qui seront certainement plus précises, sont en cours de route.

Les expériences comprennent deux parties : 1^o la mesure du volume d'hélium; 2^o la numération des particules α .

1^o *Mesure du volume d'hélium.* — La solution principale de polonium qui a été préparée en premier lieu et qui a servi à l'étude du spectre a été conservée dans les conditions décrites précédemment dans un vase de

quartz placé dans un appareil permettant de déterminer la production de l'hélium. L'accumulation du gaz produit s'est faite pendant un temps bien déterminé (587 jours). Ces gaz ont été extraits et l'hélium a été séparé par la méthode déjà décrite à propos des expériences sur l'actinium. L'expérience a été conduite avec le plus grand soin et la purification de l'hélium fut complétée par l'action du charbon refroidi dans l'air liquide ; le volume mesuré ramené à 15° et à la pression normale était de 0^{mm},589 pour une accumulation de 587 jours.

2° *Numération des particules α .* — Le nombre des particules α émises en un temps donné par une substance radioactive, peut être obtenu de plusieurs manières différentes.

On peut déterminer expérimentalement la charge électrique totale transportée par ces particules, puis calculer le nombre des particules en supposant que la charge positive transportée par chacune d'elles est égale au double de la charge élémentaire. Mais, dans le cas présent, cette méthode ne peut être utilisée, car on doit adopter un certain nombre pour la valeur de la charge élémentaire, ce qui fixe, sans expérience nouvelle, celle de la constante d'Avogadro.

Des méthodes plus directes peuvent être employées, car l'effet individuel de chaque particule α peut être mis en évidence. La lumière de fluorescence provoquée par les rayons α est constituée par un grand nombre de petits points lumineux dont chacun est produit au moment de l'arrivée d'une particule α ; le nombre des points lumineux qui apparaissent sur un écran de sulfure de zinc représente en même temps celui des particules qui tombent sur le même écran. Une autre méthode imaginée par MM. Rutherford et Geiger utilise l'effet ionisant produit, dans certaines conditions, par une seule particule α .

Les ions formés par une seule particule dans les conditions normales ne sont pas assez nombreux pour que leur présence soit décelée par les appareils (électromètres ou électroscopes) actuellement en usage ; mais si ces ions sont produits dans un gaz à basse pression dans lequel un champ électrique suffisamment grand est établi, chaque ion peut acquérir suivant les lignes de force une vitesse suffisante pour ioniser les molécules qu'il rencontre sur son passage ; les nouveaux ions pourront également acquérir de la vitesse et en produire d'autres, et ainsi de suite. Finalement, le nombre primitif des ions peut être multiplié dans un rapport très grand (plus grand que 1000), et l'ionisation produite par une particule α est alors suffisante pour qu'un effet sensible soit obtenu sur un électromètre ; l'aiguille de celui-ci reçoit alors une impulsion à chaque particule qui traverse le gaz. Si le nombre des impulsions émises par minute est suffisamment petit, on peut les compter facilement ; le nombre obtenu représente le nombre des particules α qui sont entrées dans le condensateur à gaz raréfié ; on peut en déduire le nombre total qui est émis par la source active. En utilisant ces deux méthodes de numération et en déterminant en même temps la charge électrique totale transportée par les particules émises par la même source active, Rutherford et Geiger, d'une part, Regener, d'autre part, ont déterminé la valeur de la charge portée par chaque particule. Si l'on admet que celle-ci est double de la charge élémentaire, on obtient ainsi une mesure très directe de ce dernier nombre.

Dans nos expériences sur la détermination de la constante d'Avogadro à l'aide du polonium, nous avons déterminé le nombre des particules émises, dans un angle solide déterminé pendant un temps donné, par des lames actives sur lesquelles on avait déposé une fraction exactement connue et extrêmement petite du polonium contenu dans

la solution principale servant à la production de l'hélium. Ces lames furent préparées à partir d'une portion aliquote de la solution principale, mise à part au moment de la mise en route de l'expérience de formation d'hélium, et fortement étendue d'eau acidulée dans une proportion bien déterminée; une petite quantité de cette solution étendue fut pesée avec exactitude dans un petit flacon bouché à l'émeri et placée entièrement sur une lame de verre ou sur une lame d'argent. Lorsqu'on utilisait une lame de verre, on évaporait simplement la solution à sec; si l'on employait une lame d'argent, on attendait quelques jours de manière à laisser déposer le polonium sur l'argent, la solution restante était alors exempte de polonium. Dans les deux cas, on obtenait des couches très minces contenant une fraction bien déterminée du polonium contenu dans la solution principale. Plus récemment, nous avons évaporé la solution sur une lame de quartz sur lesquelles les couches sont encore plus minces.

La numération des particules fut faite par les deux méthodes précédemment indiquées, scintillations et impulsions électrométriques; dans les deux cas, nous avons introduit des perfectionnements intéressants.

Dans la méthode des scintillations, antérieurement employée, celles-ci avaient toujours été observées par transparence à travers l'écran fluorescent. Si l'on emploie le sulfure de zinc qui est la matière phosphorescente la plus sensible et est ordinairement en poudre, il faut fixer sur une lame de verre une couche très mince de cette poudre; l'écran est alors nécessairement discontinu, une fraction assez importante des particules α reçues ne produit pas de scintillation, et cette fraction ne peut guère être déterminée avec précision. Regener, pour cette raison, employa le diamant qui peut être obtenu en lames transparentes; mais l'observation est plus difficile, car la scintil-

lation est plus faible. Nous avons observé les scintillations produites sur le sulfure de zinc en regardant la face de l'écran qui reçoit les particules; l'écran était généralement constitué par de la poudre bien tassée dans une petite cuvette, et ne présentait aucune discontinuité. La préparation du sulfure phosphorescent ayant pu être faite par nous-mêmes, nous avons réussi à préparer de petits blocs dans lesquels on pouvait dresser une surface bien continue, particulièrement bien adaptée à l'observation des scintillations.

Dans toutes les expériences de numération, il faut pouvoir déterminer exactement l'angle solide d'émission des particules α qui sont utilisées; dans ce but, la lame active, source de rayons est placée à une distance assez grande d'une ouverture très petite dont les dimensions sont déterminées avec une grande précision et l'on observe seulement l'effet des particules qui passent à travers cette ouverture (¹).

L'appareil qui nous a servi pour ces expériences est représenté par la figure 8. Il est constitué par un large tube de verre cylindrique, fermé à ses deux extrémités par des bouchons rodés, qui porte plusieurs tubulures latérales. Par l'une de ces tubulures, on peut faire le vide complet dans l'appareil; une autre tubulure porte un rodage prolongé par une tige sur laquelle on peut fixer la préparation de polonium P. Ce dispositif permet de donner à cette préparation toutes les orientations, et en particulier, elle permet de la retourner complètement. La lame active ainsi fixée est placée devant un tube métallique terminé par une partie conique percée d'un diaphragme D; le trou, d'un diamètre de 1^{mm} à 2^{mm}, a été très soigneuse-

(¹) Les expériences de numération des particules α ont été faites avec l'aide de M. Holweck, préparateur de M^{me} Curie, nous lui adressons, à ce sujet, nos sincères remerciements.

ment percé de manière qu'il soit parfaitement rond, et sa section a été déterminée avec une grande précision. Le tube métallique rentre à frottement doux dans le réservoir cylindrique et sa position peut être très bien fixée; les

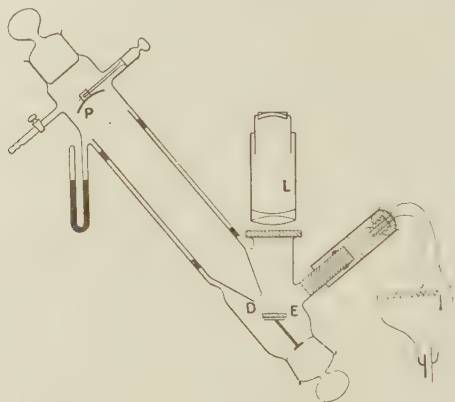


Fig. 8.

axes des deux tubes coïncident assez exactement. L'écran phosphorescent E, qui est constitué, soit par de la poudre bien tassée dans une petite cuvette, soit par un petit bloc ayant une face bien dressée, est placé obliquement par rapport à l'axe de l'appareil, à une petite distance du diaphragme; il doit être très bien centré vis-à-vis de celui-ci et être assez grand pour que tous les rayons qui proviennent de P et traversent le diaphragme viennent le frapper obliquement. En face l'écran se trouve une large ouverture fermée par une glace à faces parallèles : c'est par cette ouverture que l'on observe les scintillations. Nous avons utilisé, pour cette observation, une petite lunette de Galilée, L, vendue sous le nom de *loupe de Brucke* et employée par les botanistes pour l'examen de certaines préparations avec un faible grossissement. Cet instrument possède le grand avantage d'avoir un large objectif et de donner des images très lumineuses, tout en étant placé

à $0^m,05$ ou $0^m,06$ de l'objet à examiner. Enfin, l'appareil porte une autre tubulure latérale dirigée vers l'écran, qui est bouchée par une tige de verre mastiquée sur la tubulure; une petite lampe à bas voltage placée devant cette tige permet d'éclairer l'écran phosphorescent; une résistance permet de réduire considérablement l'éclat de la lampe et des écrans fortement colorés en rouge peuvent être interposés entre la lampe et l'appareil. L'écran phosphorescent peut ainsi être éclairé par une très faible lumière rouge réglable, la lampe est complètement entourée par un tube en carton noir qui évite toute lumière parasite au dehors. On fait dans l'appareil un vide très élevé de manière à ne produire aucune absorption dans le rayonnement de la lame active et à ne pas réduire la vitesse des particules α .

L'expérience consiste à compter le nombre de scintillations qui apparaissent dans un temps donné dans le champ de la lunette. Comme la lumière produite par une scintillation est très faible, l'expérience est faite dans l'obscurité absolue et les observations ne sont commencées que lorsque l'œil de l'observateur est devenu très sensible à la lumière par un séjour prolongé dans l'obscurité; lorsque l'opérateur vient du grand jour, il doit attendre 25 ou 30 minutes avant de commencer à observer. L'image de l'écran, qui doit être entièrement contenue dans le champ de la lunette, est soigneusement mise au point avec un éclairage assez fort, ensuite on diminue fortement cet éclairage de manière qu'on puisse juste apercevoir l'écran; on peut même éteindre complètement la lampe, mais si l'on est bien habitué à distinguer les scintillations lorsque l'écran est légèrement visible, ce qui est le plus facile lorsqu'on emploie la lumière rouge, il est préférable de le laisser un peu éclairé, car on est alors toujours certain que l'écran est bien dans le champ de vision. L'observation ne peut guère durer plus de 2 ou 3 minutes de suite sans qu'une

fatigue et une incertitude en résulte, un repos de 1 ou 2 minutes entre chaque observation diminue beaucoup la fatigue et augmente la sûreté des résultats. Pour que ces courts espaces de temps soient connus avec précision par l'observateur, il est commode d'avoir un timbre qui retentit toutes les minutes; un tel signal, qui doit être très bref et très peu bruyant, peut être facilement réalisé avec un réveil-matin et une petite sonnerie électrique.

Pour éviter toute erreur dans la numération, on peut appuyer sur le manipulateur d'un télégraphe Morse à chaque scintillation observée et compter le nombre de points marqués sur la bande télégraphique. On peut aussi utiliser un petit compteur d'expérience analogue aux compteurs utilisés pour le jeu de billard. Il faut, en tous les cas, que toutes ces opérations puissent être très facilement effectuées avec un bruit très faible et sans que l'observateur ait besoin de fournir un effort sensible, de manière qu'il puisse toujours garder une attention soutenue sans aucune défaillance pour observer les scintillations.

Les scintillations observées doivent provenir seulement de la lame active; pour vérifier ce point, il suffit de retourner cette lame et de constater que, pendant un temps très long, aucune scintillation n'apparaît. Pour obtenir ce résultat, il est nécessaire que l'appareil ne présente aucune activité par lui-même; aussi avons-nous dû prendre de grandes précautions pour éviter toute contamination. Le montage de l'appareil et le vide ont été faits en dehors du laboratoire dans des salles n'ayant jamais contenu de substances actives. Le sulfure de zinc a été également préparé en dehors du laboratoire avec des produits chimiques n'y ayant pas séjourné, en prenant de grandes précautions pour éviter l'introduction des poussières actives. La moindre imprudence à ce sujet nous était révélée par l'existence de scintillations parasites. Lorsque celles-ci étaient peu nombreuses, on déterminait leur fréquence et

l'on faisait la correction. Une fréquence facile à observer est de 15 à 20 scintillations par minute; la loi de transformation radioactive étant une loi de hasard, le nombre de scintillations observées dans une minute est très variable, mais la moyenne établie sur un très grand nombre d'observations est bien constante. La méthode de scintillation est moins sûre que celle des impulsions, telle que nous l'avons employée, mais son installation est moins délicate et lorsqu'on est bien habitué à observer les scintillations, elle peut donner de très bons résultats.

Dans la seconde méthode de numération, celle dans laquelle chaque particule α produit une impulsion d'un électromètre, nous avons utilisé avec très peu de modifications le dispositif de Rutherford et Geiger pour la production des impulsions, mais nous avons enregistré photographiquement chaque impulsion, ce qui donne une sécurité parfaite à la méthode.

L'appareil produisant les impulsions électrométriques par ionisation par chocs est représentée dans la figure 9. La lame active de polonium est fixée comme précédemment à l'une des extrémités d'un long tube de verre, à l'autre extrémité duquel est mastiqué le condensateur d'ionisation par chocs. Celui-ci est constitué par un tube cylindrique métallique poli intérieurement, dans l'axe duquel est tendu un fil métallique également poli; ce fil est relié à l'électromètre, et le tube est porté à un potentiel très élevé (1200 à 1400 volts), l'isolement du fil est protégé par un anneau de garde; on établit à l'intérieur du condensateur une pression de 4^{cm} ou 5^{cm} de mercure. Les particules α pénètrent dans le condensateur par un petit diaphragme circulaire d'un diamètre bien déterminé, fermé par une lame d'aluminium de quelques millièmes de millimètre d'épaisseur qui forme une cloison étanche entre le condensateur et le tube de

verre. Cette lame supporte très bien la différence de pression existant entre les deux récipients.

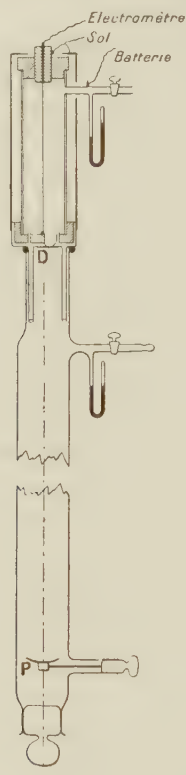


Fig. 9.

Chaque particule α qui entre dans le condensateur produit des ions tout le long de son parcours, qui est parallèle à l'axe du cylindre. Ces ions suivent les lignes de forces radiales; ceux qui se dirigent vers le fil relié à l'électromètre se meuvent dans un champ électrique de plus en plus élevé et acquièrent bientôt une vitesse suffisante pour ioniser les molécules neutres de gaz qu'ils rencontrent. L'augmentation du nombre des ions est

d'autant plus grande que la différence de potentiel entre le fil et le cylindre est plus élevée. Cependant, si cette différence de potentiel est trop élevée, une décharge disruptive prend naissance qui donne passage à un courant relativement très grand, et qui subsiste, même lorsqu'on supprime l'arrivée des particules. On doit donc régler le voltage pour rester toujours au-dessous du voltage critique pour lequel la décharge disruptive s'établit, tout en lui conservant une valeur suffisante pour que le nombre des ions soit augmenté dans un rapport assez grand. Ce réglage est délicat, car une variation de quelques volts sur une tension totale de 1200 à 1500 volts a une grande influence. Lorsqu'il est effectué et que l'électromètre est isolé, à chaque arrivée d'une particule, l'aiguille reçoit une impulsion qui se traduit par un déplacement du spot lumineux et le quadrant isolé se charge peu à peu à un potentiel de plus en plus élevé. Pour éviter cette montée continue du potentiel et ramener toujours le spot dans le voisinage du zéro, l'électromètre est relié à l'armature isolée d'un condensateur à air contenant une substance assez fortement active, l'autre armature étant reliée au sol; l'ionisation permanente existant dans ce condensateur, ramène le spot vers le zéro après chaque impulsion.

Le spot est constitué par l'image du filament métallique d'une lampe à bas voltage, à laquelle on donne un éclat aussi grand que possible. A l'aide d'un dispositif optique convenable, cette image est formée sur un papier photographique au gélatinobromure enroulé sur un cylindre enregistreur placé derrière une fente. Chaque impulsion déplace l'image sur la fente pendant que le papier est entraîné d'un mouvement régulier par le cylindre dans une direction normale à ce déplacement. Lorsque le spot est immobile, il impressionne le papier photographique suivant une ligne droite; mais chaque impulsion détermine un crochet très brusque et très marqué sur cette

ligne. On laisse l'appareil marcher un temps déterminé et l'on compte sur la photographie le nombre des crochets. Pour qu'un intervalle suffisant sépare chaque crochet, il faut que la lame active envoie en moyenne dans le condensateur, deux à trois particules par minute.

L'intervalle de temps qui sépare l'arrivée de deux particules est très variable, et la loi de fréquence des différents intervalles, qui peut être établie en supposant que les transformations radioactives se font suivant une loi de hasard, a été vérifiée d'une manière très satisfaisante par Mme Curie, sur les photographies obtenues. Dans le montage de l'appareil à impulsion, on doit prendre des précautions encore plus grandes que précédemment, pour éviter l'introduction de matière active, car la probabilité d'action de ces matières parasites est plus grande que dans l'appareil à scintillations.

Le volume d'hélium mesuré a été dégagé par le polonium pendant un intervalle de temps très long et bien déterminé, il faut donc connaître le nombre des particules qui ont été émises pendant ce temps.

Ce nombre est déduit des expériences de numération dans lesquelles on détermine le débit moyen des particules émises à un moment donné dans un angle solide déterminé, par des lames actives contenant une proportion connue du polonium utilisé pour le dégagement d'hélium. Les différentes expériences de numération étant faites à des dates différentes, il faut les rapporter à une date déterminée, par exemple à la date à laquelle l'accumulation de l'hélium a été commencée; il suffit pour cela de multiplier le résultat obtenu par la quantité $\frac{1}{e^{-\lambda t}}$ ou $e^{\lambda t}$, t étant l'intervalle de temps écoulé depuis l'origine et λ la constante du polonium. Un grand nombre de déterminations doit être fait, car l'erreur probable dans la détermi-

nation du nombre des particules est égale à la racine carrée de ce nombre, c'est-à-dire que, pour avoir une précision de 1 pour 100, il faut compter 10000 particules.

Les nombres obtenus avec chaque lame, ramenés à l'origine des temps, doivent être multipliés par des coefficients convenables pour tenir compte de la fraction du polonium total qui est placé sur cette lame et de l'angle solide utilisé. Le nombre finalement obtenu, en faisant la moyenne entre les différentes numérations, donne le débit des particules à l'origine de l'expérience. Soit a ce débit, c'est-à-dire le nombre des particules émises par unité de temps au début de l'expérience de production d'hélium.

Le nombre total des particules émises pendant le temps t , durée d'accumulation du gaz, sera obtenu en intégrant l'équation

$$dn = -\lambda n dt \quad \text{avec} \quad a = n_0 \lambda, \quad n_0 = \frac{a}{\lambda},$$

et en retranchant le nombre obtenu n_1 du nombre initial n_0

$$n_0 - n_1 = n_0(1 - e^{-\lambda t}) = \frac{a}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}).$$

Les résultats se rapportant à l'expérience qui a été faite sont les suivants :

Il a été compté 7613 particules dont 2657 par la méthode de scintillations et 4976 par enregistrement photographique des impulsions. Ces différentes particules ont été émises par six préparations différentes de polonium; pour deux des préparations, la numération a été faite par scintillations et pour les quatre autres par enregistrement photographique des impulsions.

Les nombres de particules émises par minute par la solution de production d'hélium à l'origine du temps, déduits de ces numérations, sont les suivants :

<i>a</i> (scintillation).....	5,93.10 ¹⁰
<i>b</i> »	5,56.10 ¹⁰
<i>c</i> (enregistrement photo).....	5,54.10 ¹⁰
<i>d</i> » ..	5,47.10 ¹⁰
<i>e</i> »	6,42.10 ¹⁰
<i>f</i> »	6,62.10 ¹⁰

La moyenne, calculée en donnant à chaque numération un poids proportionnel à la racine carrée du nombre des particules comptées, est 5,99.10¹⁰ par minute.

Le nombre total des particules émises pendant les 587 jours d'accumulation est alors

$$5,99.10^{10} \times 202 \times 24 \times 60 \left(1 - e^{-\frac{587}{202}}\right) = 1,648.10^{16};$$

le volume de l'hélium correspondant corrigé et ramené à 0° est 0^{mm}³,578; le volume occupé dans les conditions normales par une molécule-gramme de gaz étant 22,410^{cm}³, le nombre de molécules par molécule-gramme ou constante d'Avogadro sera :

$$N = \frac{1,648.10^{16} \times 22,41.10^6}{0,578} = 6,5.10^{23} \text{ molécules,}$$

la valeur de la charge alimentaire qu'on peut en déduire est 4,46.10⁻¹⁰ :

$$e = \frac{9650,3.10^{10}}{N} = 4,46.10^{-10}.$$

Ces valeurs sont intermédiaires entre celles qui résultent des expériences de M. Perrin et celles qui ont été obtenues par Rutherford, Geiger et Millikan.

D'autres expériences sont en cours, qui pourront être faites dans des conditions permettant une plus grande précision; elles seront publiées ultérieurement.

CHAPITRE III.

Expériences diverses sur la production de l'hélium.

Après la découverte de Ramsay et Soddy, qui faisait prévoir le rôle important de l'hélium dans la constitution des atomes, il était intéressant de rechercher si cet élément peut être produit en dehors des transformations radioactives. J'ai fait dans ce but, pendant les années 1904 et 1905, en même temps que mes expériences sur la production de l'hélium par le radium et l'actinium, un certain nombre d'expériences qui n'ont été l'objet d'aucune publication, à cause des résultats négatifs qui ont été obtenus, mais qu'il est intéressant de signaler dans ce Mémoire d'ensemble, car elles font ressortir les circonstances bien spéciales dans lesquelles se produisent les transformations atomiques, et j'aurai aussi l'occasion de signaler quelques dispositifs qui peuvent être utilisés dans d'autres cas.

Les expériences qui ont été tentées sont très variées. J'ai d'abord recherché si certains minéraux non radioactifs contiennent de l'hélium en quantité notable, et s'il n'est pas possible de faire réapparaître l'hélium après l'avoir éliminé. J'ai effectué ces expériences, qui sont antérieures aux recherches très complètes de Strutt, sur les fluorines naturelles, qui sont à l'état bien cristallisé, et présentent certains phénomènes me paraissant pouvoir être rapprochés des phénomènes de radioactivité. J'ai ensuite examiné si, lors d'une réaction chimique, une fraction infinitésimale des corps entrant en réaction ne subit pas une transformation plus profonde en donnant une petite quantité d'hélium; je décrirai seulement l'expérience qui a été faite sur les gaz produits par l'électrolyse de l'eau et ceux produits par l'action sur l'eau des rayons du radium. J'ai enfin recherché si certains phénomènes

de décharge électrique ne sont pas accompagnés d'une transformation atomique; j'ai examiné le cas de la décharge dans l'arc au mercure et le cas de la décharge dans un tube de Crookes. Presque toutes ces expériences ont été faites à une époque où je n'avais pas encore établi la technique relative à la recherche de l'hélium d'une manière aussi perfectionnée. Aussi ai-je eu toujours l'intention de répéter certaines d'entre elles pour donner un caractère définitif aux résultats négatifs qui ont été obtenus; mais jusqu'à présent, je n'ai pas eu le loisir de le faire et je me contente d'indiquer ici mes anciennes expériences qui montrent, en tous les cas, que les phénomènes cherchés, s'ils existent, sont extraordinairement faibles, et ne pourront être révélés que par des expériences d'une délicatesse extrême.

Des recherches entreprises également dans le but de provoquer des transformations atomiques, ont été faites à diverses reprises par M. Ramsay et ses collaborateurs, et des résultats positifs ont été annoncés; mais des expériences faites dans des conditions meilleures, sont venues, dans tous les cas, contredire ces résultats, et je pense qu'actuellement aucune transformation atomique n'a pu être provoquée d'une manière certaine en dehors de celles qui se produisent spontanément avec les substances radioactives.

EXPÉRIENCES SUR LES FLUORINES.

Les fluorines naturelles se présentent généralement sous la forme de beaux cristaux transparents de forme cubique ou octaédrique; ces cristaux sont très souvent colorés et la couleur varie beaucoup suivant la provenance du minéral. Certains échantillons sont d'un violet intense, presque opaques; ils sentent fortement l'ozone, on les appelle *fluorines antozonées*.

Avec toutes les fluorines, on peut produire, avec une intensité variable, le phénomène de thermoluminescence : lorsque le minéral est chauffé à une température un peu élevée, à partir de 300° , il émet une lumière de phosphorescence qui, dans certains cas, est extrêmement vive. En même temps, les cristaux se décolorent; il est très curieux, par exemple, de constater la complète décoloration des fluorines antozonées, dont certains échantillons sont presque noirs.

Lorsque les fluorines ont été chauffées et décolorées, elles ne peuvent plus produire le phénomène de thermoluminescence. Cependant, lorsqu'on les soumet à l'action de la lumière ultraviolette, ou à celle des rayons du radium, elles deviennent phosphorescentes et se colorent à nouveau d'une couleur quelquefois un peu différente; elles peuvent ensuite donner lieu au phénomène de thermoluminescence. Ces différents phénomènes peuvent être reproduits avec beaucoup d'autres substances, en particulier avec le verre.

La simultanéité des phénomènes de coloration et de décoloration avec émission de lumière de phosphorescence et de thermoluminescence, m'a conduit à penser que la phosphorescence est liée à une transformation de matière. Par exemple, dans le cas des fluorines, on peut supposer que les rayons excitateurs ont pour effet de provoquer une transformation de certains de leurs constituants, que la transformation est accompagnée d'une émission de lumière et produit le corps coloré; cependant, la matière ainsi formée est instable, à chaque température elle revient à l'état primitif avec une certaine vitesse, et la transformation inverse est aussi quelquefois accompagnée de lumière.

Le fait qu'une émission de lumière de même nature est produite dans les deux transformations inverses, ne me paraît pas forcément contraire à ce que nous connaissons sur les productions d'énergie. Dans les deux cas, c'est

probablement le même système vibrant qui subit une excitation; il n'y a donc rien de surprenant à ce que la nature de la lumière soit la même. Dans le cas de la phosphorescence provoquée par la lumière, l'énergie de la dissociation est fournie par la lumière excitatrice; dans le cas de la thermo-luminescence, l'énergie lumineuse peut provenir de la recombinaison.

La nature des substances colorées, qui sont produites par la lumière dans les matières phosphorescentes et dont la formation est liée, dans la théorie que j'ai proposée ⁽¹⁾, aux phénomènes de phosphorescence et de thermoluminescence, ne me paraît pas encore complètement élucidée. On admet généralement que ces matières colorées sont constituées par des particules très fines de métaux alcalins ou alcalino-terreux qui sont produites par les rayons excitateurs et restent enrobées à l'intérieur de la matière phosphorescente. Il est possible qu'il en soit quelquefois ainsi; mais il me semble difficile, avec cette hypothèse, d'expliquer dans un grand nombre de cas, l'influence de très faibles quantités d'impuretés sur la nature de la coloration et je me propose de faire quelques expériences sur ce sujet.

Ce sont les circonstances de production de ces matières colorées qui m'ont incité à faire des essais de production d'hélium avec les fluorines. J'ai d'abord recherché si, malgré leur radioactivité négligeable, elles contenaient naturellement de l'hélium, et j'ai constaté, dans tous les échantillons que j'ai examinés, la présence d'une quantité plus ou moins grande de ce gaz.

Un grand nombre de fluorines de provenances diverses ont été examinées, et je remercie sincèrement M. Gaubert, assistant au Muséum, pour m'avoir procuré la plupart de ces minéraux; les colorations étaient très variées, même dans les échantillons de même provenance. Certaines fluo-

⁽¹⁾ Sur les phénomènes de phosphorescence (*Comptes rendus*, 1907).

rines étaient très peu colorées; elles contenaient cependant de l'hélium et présentaient aussi le phénomène de thermoluminescence.

Pour rechercher l'hélium, j'ai utilisé la méthode déjà décrite. La substance à examiner (5^g à 10^g) était placée, en petits fragments dans un tube de verre dur, de manière à pouvoir être chauffée à une température élevée. L'extraction des gaz se faisait de la même manière que dans le cas des gaz provenant d'une solution; mais comme la pression de ces gaz était très faible et qu'on ne pouvait les extraire en totalité par le procédé indiqué, un tube producteur d'oxygène pur était branché sur le tube contenant la fluorine, de telle sorte que l'on pouvait toujours amener la pression dans le tube à fluorine à une valeur plus grande par celle dans le tube à absorption. On pouvait ainsi réaliser une extraction complète des gaz dégagés par le minéral sous l'influence de la chaleur.

La présence de l'hélium a été observée dans tous les échantillons examinés, mais la proportion de ce gaz est très variable et, dans certains cas, elle est extrêmement faible. Les quantités correspondant à 10^g de minéral ont varié de 50^{mm^3} à quelques dixièmes de millimètre cube.

La présence de l'hélium dans un minéral peut être facilement expliquée, même lorsque celui-ci n'est pas du tout radioactif; il suffit de supposer que le minéral, lors de la formation, contenait une substance radioactive à décroissance assez rapide pour que sa disparition ait été complète. Le radium et l'actinium dont les propriétés chimiques permettent un entraînement facile avec la fluorure de calcium peuvent avoir joué ce rôle dans un grand nombre de cas.

Cependant, ayant entrepris de rechercher la production de l'hélium dans un grand nombre de phénomènes, j'ai pensé qu'il était utile de voir si les transformations qui accompagnent les phénomènes de phosphorescence, ne donnent pas lieu à cette production. Aussi ai-je cherché si,

dans une fluorine décolorée et privée d'hélium par l'action de la chaleur, puis recolorée par l'action des rayons pénétrants du radium, qui ne peuvent pas, par eux-mêmes, introduire de l'hélium, on peut extraire une nouvelle quantité de ce gaz.

Dans une première expérience, j'ai utilisé un des échantillons qui avaient été chauffés pour l'extraction de l'hélium; cet échantillon fut soumis pendant plusieurs mois à l'action des rayons pénétrants émis par une ampoule de radium. La coloration était devenue tout à fait comparable à la coloration primitive du minéral. La fluorine recolorée fut de nouveau chauffée, les gaz dégagés furent purifiés par la méthode ordinaire et dans le spectre du gaz je pus constater, avec un très faible éclat, la présence de la raie jaune de l'hélium. Craignant que le minéral n'ait pas été suffisamment chauffé dans la première extraction de l'hélium et qu'une petite quantité de ce gaz ne soit restée occluse dans le minéral, j'ai répété l'expérience en chauffant préalablement le minerai soumis à l'action du radium à une très haute température, dans un creuset de platine; dans ces conditions, le résultat a été négatif, aucune trace d'hélium n'a pu être observée.

EXAMEN DES GAZ OBTENUS DANS LA DÉCOMPOSITION DE L'EAU.

Pour rechercher si, dans une réaction chimique, une proportion infinitésimale des atomes intéressés dans la réaction n'est pas transformée avec production d'hélium, j'ai choisi la décomposition de l'eau. Cette réaction demande une intervention extérieure particulièrement puissante, ce qui peut être favorable au phénomène cherché; de plus, on peut la réaliser de manière à faire intervenir une quantité relativement importante de matière, et à éliminer ensuite facilement les produits de la réaction en laissant l'hélium séparé, s'il a été produit.

La décomposition de l'eau fut effectuée par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique. L'expérience présentait alors un autre intérêt d'ordre pratique, le gaz tonnant ainsi préparé ayant été employé dans certaines expériences de recherche d'hélium; elle constituait une expérience de contrôle qui montrait que, dans la suite des opérations, aucune introduction d'hélium ne pouvait se produire.

L'appareil utilisé permettait de produire du gaz tonnant par électrolyse, d'éliminer ensuite l'hydrogène et l'oxygène par recombinaison, et de garder les gaz restants pour la recherche de l'hélium; il est représenté dans la figure 10.

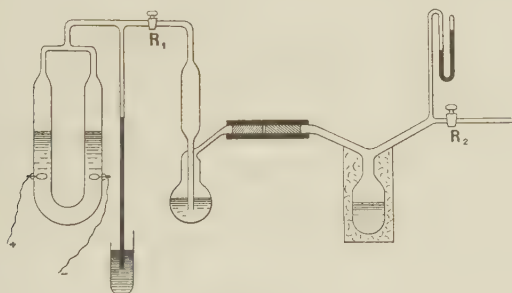


Fig. 10.

Il comprend un voltamètre en forme d'U portant deux électrodes de platine et communiquant par un robinet à un flacon contenant de l'acide sulfurique, ce qui réalise une dessiccation approximative des gaz; ceux-ci passent ensuite dans un tube contenant du cuivre réduit et de l'oxyde de cuivre; ce tube est chauffé à une température suffisante pour absorber l'oxygène et réagir sur l'hydrogène; l'eau formée se condense dans un vase refroidi extérieurement par de la glace. On peut, par ce procédé, obtenir une recombinaison continue des éléments du gaz tonnant sans provoquer d'explosion; il suffit, pour cela, de maintenir la pression assez basse dans l'appareil à

recombinaison. L'expérience consiste à éliminer d'abord complètement l'air de l'appareil, puis à régler le courant de manière que la pression indiquée par le manomètre reste assez basse et à peu près constante. Ce réglage est facile à obtenir et l'on peut laisser marcher l'appareil pendant des journées entières en refroidissant l'électrolyseur et en renouvelant la glace autour du ballon condenseur. Lorsqu'on juge que la quantité des gaz formés puis recombines a été suffisante, ce que l'on peut déterminer facilement par la quantité d'eau condensée ou par la quantité d'électricité qui a traversé le voltamètre, on cesse de chauffer et on laisse une pression assez notable dans l'appareil.

Celui-ci est alors relié avec un appareil à absorption pour la recherche de l'hélium, et l'on recherche celui-ci par le procédé ordinaire. Plusieurs expériences ont été faites dans de bonnes conditions et avec 10 ou 20 litres de gaz tonnant je n'ai pu constater la présence d'aucune trace d'hélium ou d'un autre gaz non absorbable.

Lorsque j'eus montré que l'eau pouvait être décomposée par l'action des rayons pénétrants du radium, je recherchai la présence de l'hélium dans les gaz formés. Ici, la probabilité d'une transformation atomique paraissait plus grande ; car, à côté du phénomène d'électrolyse qui prenait place par suite de la formation des ions, il se produisait un très grand nombre de rencontres entre des particules β lancées à des vitesses très grandes et voisines de la vitesse de la lumière et les molécules d'eau. Ces expériences qui ont été faites plus tard, ont été particulièrement soignées, car la quantité de gaz n'était pas très grande. Le résultat a été encore absolument négatif.

EXAMEN DES GAZ OU VAPEURS SOUMIS A LA DÉCHARGE DISRUPTIVE.

J'ai examiné l'action de la décharge disruptive sur les gaz ou vapeurs, dans deux cas très différents où l'expérience peut être faite assez facilement dans des conditions précises.

Dans une première série d'expériences, j'ai fait fonctionner pendant très longtemps une lampe à mercure d'une forme spéciale, et j'ai examiné les gaz dégagés.

L'appareil employé est représenté par la figure 11;

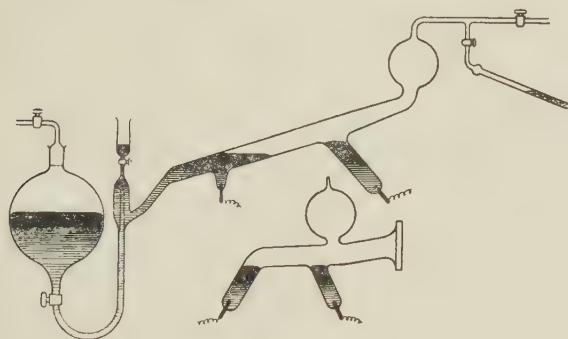


Fig. 11.

il est constitué par un tube assez large, incliné, qui porte une tubulure latérale de même diamètre et est relié par une de ses extrémités à un ballon de 100 cm^3 à 150 cm^3 . Sur ce tube est soudé une électrode de platine, une électrode identique est soudée au fond du tube latéral. Un dispositif analogue à celui qui a déjà été décrit, permet de faire monter le mercure dans le tube à électrodes. L'extrémité du ballon peut communiquer avec une trompe à mercure et un appareil à absorption pour la recherche de l'hélium, et avec un tube à oxyde de mercure permettant d'obtenir de l'oxygène pur.

L'appareil est complètement purgé d'air et le vide y est fait d'une manière aussi parfaite que possible; puis le mercure est amené dans la position indiquée par

la figure. On établit une différence de potentiel convenable entre les électrodes et, pour mettre en marche l'arc au mercure, on peut, soit provoquer une étincelle de rupture par un déplacement convenable du mercure, soit chauffer celui-ci et amorcer l'arc par la décharge d'une petite bobine de Ruhmkorff. Une fois l'arc établi il se maintient de lui-même sans interruption. L'appareil, qui a été réalisé en 1905, se distingue de tous les modèles de lampes à mercure alors en usage, par la présence d'un système spécial pour la condensation du mercure. Le ballon fixé à l'extrémité du tube joue le rôle d'un réfrigérant; la vapeur de mercure se condense abondamment sur ses parois et sa tension de vapeur ne peut pas s'élever notablement.

Dans tous les modèles employés alors (lampes Heraeus en quartz, etc.), la condensation ne pouvait se produire que sur le passage de l'arc; lorsqu'on voulait augmenter l'intensité du courant, la pression de la vapeur augmentait dans des proportions considérables et la résistance devenait si grande, que l'arc s'interrompait. Ces appareils ne pouvaient fonctionner qu'avec un voltage bien déterminé; l'arrêt de la lampe se produisait à chaque variation un peu notable du courant ou lorsque le refroidissement ne pouvait se faire dans des conditions convenables.

L'adjonction d'un ballon condensateur spécial permet de faire varier l'intensité du courant et, par conséquent, la puissance lumineuse de la lampe dans de très grandes limites. J'ai pu faire fonctionner la même lampe avec un courant de 2 ampères et avec un courant de 20 ampères. J'ai fait construire à cette époque un petit modèle de lampe à mercure basée sur ce principe par la maison Berlemont; dans certains appareils, j'avais fait fixer une fenêtre en quartz (l'emploi du quartz fondu n'ayant pas encore été possible en France) qui permettait d'utiliser les rayons ultraviolets. La fenêtre était placée de manière à utiliser la source lumineuse dans la direction

où l'intensité était la plus grande. Un schéma de ce modèle est représenté dans la figure 11. Depuis quelques années, des modèles de lampes avec ballon condensateur, d'un modèle tout à fait semblable à celui que j'avais employé auparavant, ont été mis dans le commerce par la compagnie Westinghouse.

Pour faire une expérience on laissait fonctionner l'arc pendant plusieurs jours sans interruption, puis on faisait monter le mercure jusqu'au sommet du ballon condensateur; on introduisait de l'oxygène pur fourni par l'appareil à oxyde de mercure, et l'on faisait passer le gaz dans un appareil à absorption. L'opération d'élimination des gaz absorbables était menée comme à l'ordinaire et l'on examinait ensuite le spectre du gaz restant dans un tube de Plucker de très petites dimensions. Plusieurs expériences ont été faites de cette manière, et la raie de l'hélium n'a été aperçue dans aucun cas.

Enfin, j'ai examiné les gaz qui peuvent être extraits d'un tube de Crookes ayant fonctionné pendant longtemps. Ces gaz ont été extraits par refoulement à l'aide du mercure et par balayage avec l'oxygène pur, puis traités dans un appareil à absorption : le résultat a été encore une fois négatif.

De toutes ces expériences qui demanderaient à être répétées dans des conditions plus variées, en perfectionnant le plus possible la technique, de manière à en augmenter encore la sensibilité, car la question est extrêmement importante, on peut tirer la conclusion que l'origine de l'hélium doit être seulement cherchée, pour le moment, dans la transformation spontanée des substances radioactives. Ces expériences mettent également en relief le caractère spécial de ces transformations qui semblent ne pouvoir être provoquées par aucun des agents physiques dont nous pouvons disposer.

CHAPITRE IV.

Expériences sur les émanations radioactives.

On désigne sous le nom d'*émanations* des gaz radioactifs produits par certaines substances radioactives. La première émanation qui fut observée est celle du thorium, découverte par Rutherford qui, dès cette première recherche, en soupçonna la véritable nature et la considéra comme un gaz matériel. Cette découverte, qui eut lieu peu de temps après celle des phénomènes de radioactivité induite par P. Curie et M^{me} Curie, donnait un deuxième exemple d'un phénomène de radioactivité essentiellement temporaire, produit à l'aide de substances dont l'activité semblait permanente. C'est principalement pour expliquer ces phénomènes que Rutherford et Soddy proposèrent leur théorie de désintégration. Dans cette théorie, l'hypothèse que la propriété radioactive caractérise des éléments chimiques, qui a conduit à la découverte du radium et des autres substances radioactives, reçoit une nouvelle extension; on suppose, en effet, que chaque forme de radioactivité caractérise un élément chimique d'existence éphémère, dont la disparition résulte d'une transformation en un autre élément chimique. Cette théorie a permis de donner une explication complète et très satisfaisante des phénomènes de radioactivité temporaires (émanation, radioactivité induite). Mais elle n'aurait pu être adoptée définitivement et étendue à l'ensemble des phénomènes de radioactivité, si l'exactitude des hypothèses fondamentales n'avait pas été vérifiée directement par l'expérience.

Un point, qu'il était essentiel de démontrer expérimentalement, était l'existence d'éléments chimiques ayant une vie relativement courte, dont la formation et la disparition suivent les mêmes lois de variations que celles des

radioactivités temporaires. Le problème paraissait difficile, car d'après la théorie elle-même, les quantités de substances à caractériser doivent être extraordinairement faibles.

Les essais ont porté d'abord sur l'émanation du radium. Il est, en effet, beaucoup plus facile d'isoler, de purifier et de caractériser une faible quantité d'un élément gazeux, que de faire les mêmes opérations sur un élément qui ne peut être obtenu qu'à l'état solide ou de dissolution. Cependant, il faut remarquer que nous avons réussi, M^{me} Curie et moi, à faire la même démonstration pour le polonium, dont les combinaisons n'ont pas été obtenues à l'état gazeux. Les expériences ont porté sur l'émanation du radium et non sur les autres émanations (émanations du thorium et de l'actinium) à cause de la quantité beaucoup plus grande qui peut être obtenue.

Les propriétés de l'émanation du radium ont pu être déterminées, en grande partie, avant qu'on ait pu la préparer à l'état très concentré, exactement comme cela avait déjà été fait pour le radium avant l'obtention de ses sels purs, en caractérisant sa présence et en déterminant sa concentration après chaque essai, par l'intensité de sa forme de radioactivité.

L'émanation paraît être produite directement par le radium, elle est caractérisée par un rayonnement α dont le parcours est 4^{cm}. Sa vitesse de destruction n'est pas extrêmement rapide; la décroissance est de moitié en 3,81 jours. On peut considérer la production de l'émanation par le radium comme se faisant avec une vitesse constante, et lorsque celui-ci est enfermé en tube scellé, l'émanation s'accumule peu à peu; la quantité accumulée tend vers une certaine limite qui, théoriquement, n'est atteinte qu'au bout du temps infini, mais qui est atteinte à 1 pour 100 près au bout d'un mois. La loi

d'accumulation est donnée par la formule

$$q = \frac{a}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}),$$

a représente la quantité formée par unité de temps, par le radium, λ la constante radioactive de l'émanation, elle est égale à l'inverse de la vie moyenne θ qui est de 138 heures.

L'émanation est la cause des phénomènes de radio-activité induite; sa destruction est accompagnée de la formation successive de divers constituants se déposant sur les parois solides, désignés sous les noms de radium A, radium B, radium C, puis radium D, E, F; mais, à cause de la très faible vitesse de transformation du radium D, les derniers termes n'interviennent guère dans les phénomènes obtenus avec l'émanation. Au contraire, l'activité des radiums A B et C, qui sont produits d'une manière continue par l'émanation, accompagne presque toujours l'activité de celle-ci. Si l'on introduit de l'émanation exempte de dépôt actif dans un récipient, les différents constituants de ce dépôt sont produits d'une manière continue par l'émanation, mais leur destruction spontanée compense rapidement cette production; après quelques minutes la quantité limite de radium A est obtenue, et au bout de 3 heures à 3 heures et demie les quantités limites de radium B et de radium C sont également atteintes. L'activité dans le récipient augmente ainsi pendant une première période d'environ 3 heures, après laquelle un maximum est atteint, ensuite la valeur de l'activité reste sensiblement constante pendant une heure ou deux, puis, une décroissance régulière très lente se produit. Un état de régime s'établit entre le dépôt actif et l'émanation, à chaque instant on peut considérer la quantité de dépôt actif comme sensiblement proportionnelle à la quantité d'émanation présente, et la décrois-

sance de l'activité s'effectue alors suivant la loi de décroissance de l'émanation. Il en résulte que, pour déterminer la concentration de l'émanation, on peut mesurer le rayonnement total, ou même le rayonnement émis pour l'un des constituants de l'activité induite. C'est ce qui est fait le plus souvent; on peut, par exemple, déterminer la quantité d'émanation par l'intensité du rayonnement γ émis par le vase qui la contient, alors qu'elle-même n'émet pas de rayons γ et que ceux-ci proviennent entièrement du radium C. Cependant, en opérant ainsi, on fait une faible erreur qui peut d'ailleurs être calculée.

L'émanation, caractérisée par les propriétés radioactives ci-dessus, se comporte absolument comme un gaz. C'est ce qui a été mis clairement en évidence par les expériences de P. Curie, qui a montré que le partage entre deux récipients, l'équilibre de concentration obtenu entre l'émanation contenue dans un récipient chaud et celle d'un récipient froid, la diffusion, s'effectuent suivant les lois d'ordinaire des gaz qui font partie d'un mélange.

Les différents essais qui ont été faits dans le but de faire entrer l'émanation dans une combinaison chimique, ont complètement échoué, de telle sorte qu'elle se présente comme un gaz inerte faisant partie de la famille de l'argon. Cette circonstance est très favorable pour effectuer sa concentration, car elle permet de la débarrasser de tous les gaz susceptibles d'être absorbés par des réactifs chimiques (hydrogène, gaz carbonés, oxygène, azote, etc.). Après l'élimination de ces gaz, l'émanation ne peut-être accompagnée que par ceux de la famille de l'argon et de l'hélium.

L'émanation est très facilement absorbée par le charbon, et le charbon de noix de coco est particulièrement actif. A la température ordinaire, le charbon peut absorber la presque totalité de l'émanation mélangée à d'autres gaz, même lorsque sa concentration est très faible.

Enfin l'émanation possède la très curieuse propriété de se condenser sur les parois solides refroidies à basse température. Cette condensation s'effectue à peu près complètement et assez brusquement à partir d'une certaine température, de telle sorte qu'on a pu parler d'une température de condensation. Elle peut se faire sur toutes les substances solides, cependant elle semble se faire un peu plus facilement sur les surfaces métalliques que sur le verre. Cette condensation ne peut être considérée comme une liquéfaction ou congélation; elle doit plutôt être assimilée à un phénomène d'adsorption sur la paroi refroidie. La température dite de condensation est environ -155° , c'est-à-dire qu'avant cette température, la condensation est sensiblement nulle et, à partir de cette température, la condensation est très rapidement complète.

Pour avoir une démonstration définitive de la nature matérielle de l'émanation et de son caractère d'élément chimique particulier, et éliminer ainsi l'hypothèse, qui ne pouvait être rejetée *a priori*, d'une émanation constituée seulement par des centres d'énergie particuliers, il fallait la préparer à un état suffisamment concentré pour que l'on pût mettre en évidence ses propriétés de gaz matériel, puis caractériser ce gaz comme élément chimique par l'observation de son spectre et, si cela était possible, par la détermination de son poids atomique, en prenant soin de vérifier que l'élément chimique ainsi caractérisé, s'identifie bien à l'émanation, par la comparaison des lois de son apparition et de sa disparition, avec celles déjà connues des propriétés radioactives.

J'ai effectué, dans ces diverses directions, des expériences qui ont apporté une contribution à la démonstration expérimentale complète qu'il était nécessaire d'obtenir; je parlerai d'abord des expériences relatives à la préparation de l'émanation à l'état concentré, à l'examen de

ses différentes propriétés, puis des expériences qui m'ont permis d'obtenir son poids atomique.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE L'ÉMANATION PURE.

Les premières recherches relatives à l'isolement de l'émanation, ont été faites par MM. Ramsay et Soddy ⁽¹⁾ peu de temps après leurs expériences sur la production de l'hélium. L'émanation était produite par une solution contenant 60^{mg} de bromure de radium et les gaz dégagés étaient d'abord traités comme pour la recherche de l'hélium. Le résidu gazeux était refoulé à l'aide du mercure dans un tube terminé par une partie capillaire, qui pouvait être refroidi extérieurement par de l'air liquide. L'émanation se condensait sur la paroi et l'on éliminait les gaz non condensés en faisant le vide sur l'émanation refroidie; une partie de celle-ci était d'ailleurs entraînée en même temps par cette opération. Le gaz restant fut ensuite refoulé jusque dans la partie capillaire portant deux électrodes et ses propriétés furent examinées.

Le gaz obtenu ne paraît pas avoir été constitué principalement par l'émanation, car son spectre ne correspondait pas à celui qui fut obtenu plus tard; cependant l'émanation était déjà très concentrée et des observations intéressantes furent faites. La variation de la pression du gaz se fit bien en raison inverse du volume, mais le volume varia, sous pression constante, dans de très grandes limites en fonction du temps, et ces variations furent irrégulières; dans certains cas, on observa une diminution de volume, dans d'autres cas, une augmentation. La destruction d'un atome d'émanation étant accompagnée de la formation de 4 particules α , on aurait dû obtenir théoriquement un volume d'hélium quatre fois

(1) RAMSAY et SODDY, *Proc. Roy. Soc.*, 1904.

plus grand après la destruction complète de l'émanation. Cependant, les particules α pénétrant assez profondément dans la paroi, une diminution du volume peut très bien être obtenue dans la destruction de l'émanation. Cette diminution devrait se faire lentement suivant la loi de la disparition de l'émanation; c'est ce qui n'est pas observé, et le phénomène paraît plus compliqué. Un autre résultat très important fut obtenu; on observa en effet l'apparition progressive du spectre de l'hélium dans la lumière de décharge, ce qui démontre que la transformation de l'émanation donne lieu aussi à la formation de ce gaz.

D'autres expériences de même nature et faites dans des conditions presque identiques par MM. Ramsay et différents collaborateurs, ont donné de nouveaux résultats. Des raies nouvelles furent signalées, et quelques-unes d'entre elles appartenaient bien à l'émanation ⁽¹⁾. Des déterminations du volume de l'émanation en équilibre avec une quantité déterminée de radium furent faites dans des conditions qui paraissaient meilleures aux expérimentateurs ⁽²⁾, le volume initial obtenu étant considéré comme représentant le volume de l'émanation pure. Les mêmes variations irrégulières de volume ont été observées. La valeur adoptée, à la suite de ces expériences, par MM. Ramsay et Cameron, pour le volume occupé par l'émanation en équilibre avec 1^g de radium, dans les conditions normales, est environ 7^{mm}³.

Il est très important de connaître ce volume avec exactitude aussi grande que possible, car sa valeur est en relation directe avec la vitesse de destruction du radium. En effet, lorsque l'équilibre radioactif est atteint, la formation de l'émanation par le radium est compensée

⁽¹⁾ RAMSAY et COLLIE, *Proc. Roy. Soc.*, 1904.

⁽²⁾ RAMSAY et CAMERON, *Chem. Soc.*, 1907.

exactement par sa destruction spontanée; on a donc

$$\frac{dq}{dt} = 0 = a - \lambda q_{\infty};$$

a représente, à la fois, la vitesse de formation de l'émanation et la vitesse de destruction du radium, celui-ci étant supposé à l'état gazeux. Si l'on détermine expérimentalement q_{∞} on peut facilement en déduire a , car λ est connue avec beaucoup de précision. Du volume a on peut déduire la masse de radium transformée pendant le même temps, et par conséquent sa vie moyenne.

La détermination exacte du volume de l'émanation offre donc un grand intérêt. Aussi, peu de temps après les expériences de MM. Ramsay et Cameron, M. Rutherford entreprit une nouvelle détermination de cette quantité.

M. Rutherford avait à sa disposition une quantité très notablement plus grande de radium (0^g,25), sa technique était peu différente en principe de celle de M. Ramsay, mais il apporta divers perfectionnements, et ses expériences furent ainsi effectuées dans des conditions meilleures. La principale modification consista à produire la condensation de l'émanation à une température notablement supérieure au point d'ébullition de l'air liquide, et seulement un peu inférieure à sa température de condensation. Dans ces conditions, les gaz carbonés qui se condensent à la température de l'air liquide avec l'émanation peuvent être éliminés.

Les mêmes variations irrégulières du volume de l'émanation obtenue furent constatées, mais Rutherford adopta comme volume de l'émanation, celui qui était mesuré après la première contraction dont l'importance était d'ailleurs très variable, généralement de l'ordre de moitié. Le spectre de l'émanation fut examiné dans des expériences faites en collaboration avec M. Royds (1) et ce dernier fit plus tard

(1) RUTHERFORD et ROYDS, *Phil. Mag.*, 1903.

une étude tout à fait complète à l'aide d'un réseau ⁽¹⁾.

Un spectre nouveau composé d'une centaine de raies, fut obtenu. Certaines de ces raies coïncidaient approximativement avec quelques raies indiquées par MM. Ramsay et Collié. La pureté de l'émanation était montrée par l'absence de raies appartenant à des éléments connus. La formation de l'hélium fut également constatée.

Pour déterminer quelle était la quantité de radium en équilibre avec l'émanation dont on mesurait le volume, un procédé beaucoup plus sûr fut employé. Au lieu de se baser sur la quantité de radium contenu dans la solution et sur la durée d'accumulation de l'émanation, M. Rutherford compara le rayonnement γ émis par l'émanation concentrée en équilibre avec le dépôt actif, avec celui émis par une ampoule scellée contenant une quantité connue de radium au maximum d'activité, c'est-à-dire avec l'émanation en équilibre avec lui. Le rayonnement γ est émis dans les deux cas par le radium C, et ne dépend, en première approximation, que de la quantité d'émanation présente; il est donc facile de déduire du rapport des intensités des rayons γ , la quantité de radium avec laquelle l'émanation serait en équilibre. Cette méthode évite toutes les erreurs dues aux pertes d'émanation qui ont pu se produire pendant la préparation. Rutherford a ainsi trouvé, pour le volume de l'émanation, mesuré dans les conditions normales, et en équilibre avec 1^g de radium, dans trois expériences consécutives, les nombres suivants : 0^{mm}³,56, 0^{mm}³,66 et 0^{mm}³,58 dont la moyenne est 0^{mm}³,61.

Ce nombre est, comme on voit, très différent de celui qui avait été publié par MM. Ramsay et Cameron; il est environ dix fois plus petit, et l'examen spectral montrait qu'il devait être certainement beaucoup plus exact.

(1) ROYDS, *Phil Mag.*, 1909.

Etant donnée l'importance de ce nombre, il était intéressant de pouvoir se rendre compte, par des expériences faites dans d'autres conditions, du degré d'exactitude sur lequel on pouvait compter dans ces déterminations si délicates et si facilement entachées d'erreur.

Au cours de mes expériences faites en 1904-1905 sur la production de l'hélium par le radium, j'avais fait quelques essais de préparation d'émanation concentrée et j'avais constaté la difficulté d'obtenir un volume bien défini. N'ayant pas réalisé des conditions expérimentales paraissant supérieures à celles des expériences de M. Ramsay, je n'avais fait aucune publication à ce sujet.

Plus tard, quelque temps avant la publication des expériences de M. Rutherford, M^{me} Curie ayant très libéralement mis à ma disposition une solution contenant environ 2^{de} de chlorure de radium, j'entrepris de nouvelles recherches à ce sujet. Dans ces recherches qui ne furent terminées qu'après les publications de Rutherford, je m'efforçai, comme mes prédécesseurs, de préparer l'émanation aussi pure que possible et aussi d'opérer dans des conditions assez variées, de manière à pouvoir bien mettre en évidence l'identité du gaz dont on mesurait le volume, avec l'émanation caractérisée par ses propriétés radioactives.

La méthode de purification que j'ai employée fut inspirée de celle qui m'avait servi dans mes recherches sur la production de l'hélium. Elle permet, je crois, d'aboutir d'une manière plus sûre au résultat cherché, tout en n'offrant pas de difficulté spéciale.

Les gaz dégagés par la solution de radium étaient accumulés dans un appareil identique à celui qui a été décrit au début de ce Mémoire. Cet appareil pouvait être mis en communication avec une trompe à mercure et avec un appareil d'absorption analogue à celui qui m'a servi pour les expériences sur l'hélium. Plusieurs

dispositifs ont été essayés pour isoler et recueillir l'émanation; l'un d'eux est représenté dans la figure 12. A la suite du tube à absorption permettant de se débarrasser de tous les gaz susceptibles d'entrer en

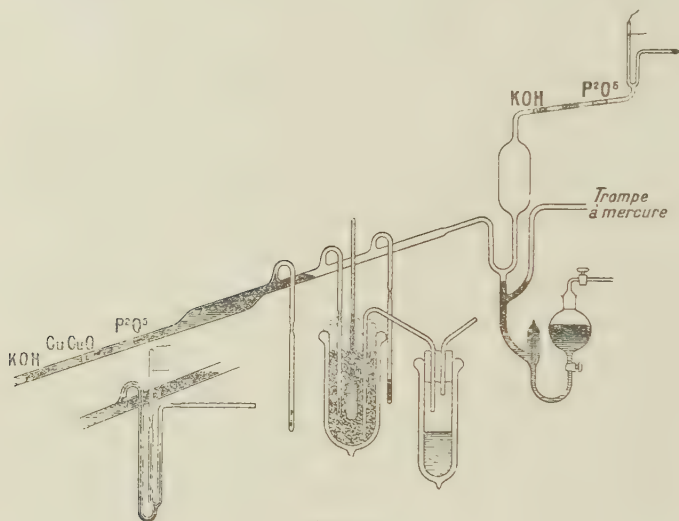


Fig. 12.

combinaisons (hydrogène, oxygène, gaz carbonique), on a soudé un tube, portant plusieurs tubulures latérales capillaires, terminé par un tube en U communiquant avec une autre partie de l'appareil. On voit par la figure, que l'on peut à volonté interrompre cette communication par un déplacement de mercure ou établir une communication avec une pompe à vide.

On peut mener l'opération de plusieurs manières différentes, mais le résultat est sensiblement le même lorsque l'opération a lieu sans accident. Après avoir éliminé complètement l'air de tout l'appareil, on fait monter le mercure dans le tube en U et l'on introduit les gaz produits par la solution, par fractions successives, sui-

vant le procédé déjà indiqué, en absorbant presque entièrement les gaz après chaque introduction. Lorsque la totalité des gaz a été introduite dans l'appareil à absorption, on isole complètement celui-ci de l'appareil à solution par une manœuvre convenable du mercure (voir l'appareil pour la production de l'hélium), et les gaz contenant l'émanation n'ont plus alors aucun contact avec un robinet graissé. Si les tubes ayant servi à la construction de l'appareil ont été soigneusement nettoyés à l'acide nitrique chaud ou au mélange chromique, on peut ainsi éviter, à partir de ce moment, toute action de l'émanation sur une substance organique; c'est là une circonstance très favorable à une bonne purification de ce gaz; en effet, tant que l'émanation reste en contact avec une substance organique, elle décompose cette substance par l'action des rayons qu'elle émet et des gaz carbonés sont continuellement dégagés. Les gaz sont soumis à l'action de l'oxyde de cuivre chaud et des différentes substances absorbantes pendant longtemps; tous les gaz carbonés sont transformés en acide carbonique et celui-ci est absorbé par la potasse. Pour obtenir une élimination aussi complète que possible, il faut laisser en contact pendant 12 heures. Ensuite, on refoule, à l'aide du mercure, le gaz au delà des substances absorbantes. Ce gaz est constitué presque uniquement par de l'hélium et de l'émanation; cependant il contient aussi un peu d'hydrogène et de gaz carbonique qui ont échappé à l'absorption.

On effectue ensuite la condensation de l'émanation à basse température. Avec le dispositif employé, on peut réaliser une véritable condensation fractionnée; chaque tube capillaire, soudé latéralement, étant destiné à recueillir une partie des gaz condensés. Il est alors nécessaire, après avoir refroidi un tube à la température de l'air liquide, de pouvoir laisser monter lentement et

progressivement la température. Pour obtenir ce résultat, on peut utiliser un bain de pentane refroidi extérieurement par de l'air liquide; il suffit d'enlever l'air liquide en laissant le vase Dewar qui le contenait pour que la température monte assez lentement. Un autre dispositif qui réussit également bien et que j'ai très souvent employé, consiste à plonger le tube capillaire dans de la limaille de cuivre contenue dans un vase Dewar; on dispose également dans cette limaille un thermomètre à pentane pour les basses températures et un tube formant siphon, fixé d'autre part dans un bouchon placé sur un second vase Dewar. On remplit d'abord le vase d'air liquide, soit en le versant directement, soit en utilisant le siphon; lorsqu'on veut laisser monter la température, on élimine complètement l'air liquide en produisant une aspiration par le siphon, et on laisse l'appareil se réchauffer peu à peu. La vitesse d'échauffement dépend beaucoup de la masse de limaille de cuivre elle peut être extrêmement lente; si l'on désire qu'elle soit plus rapide, on peut employer une petite quantité de limaille et un vase non argenté.

Pour effectuer la condensation fractionnée, on commence par refroidir le premier tube latéral, celui qui est au niveau le moins élevé, en commençant par le bas du tube; il suffit pour cela d'introduire peu à peu l'air liquide, à l'aide du siphon. La plus grande partie de l'émanation et des gaz condensables se condensent alors vers la partie inférieure du tube capillaire, on fait ensuite monter peu à peu le niveau de l'air liquide. On évite ainsi de condenser les gaz à la partie supérieure du tube, à la limite de séparation de l'air liquide, et lorsque le niveau de celui-ci varie, les gaz condensés restent alors à la même place. Lorsque la condensation est complète, on enlève l'air liquide et on laisse monter la température. Dans ce premier tube,

on doit recueillir la partie la moins volatile, celle qui se condense entre la température ordinaire et la température de -145° ; on laisse donc monter la température jusqu'à -145° , à ce moment, on isole les gaz contenus dans le tube capillaire en faisant monter le niveau du mercure dans le tube principal au-dessus de la soudure du tube refroidi. Lorsque l'opération a été bien conduite, la quantité de gaz condensé est très petite; ce gaz contient un peu de vapeur d'eau et de gaz carbonés, et aussi un peu d'émanation; on peut laisser la température monter jusqu'à la température ordinaire sans que la pression devienne notable. Dans cette opération, le gaz non condensable qui remplit le tube capillaire se trouve mélangé avec le gaz qui a été condensé, mais la fraction du gaz non condensable ainsi retenue est tout à fait négligeable.

Dans le second tube, on condense la majeure partie de l'émanation en conduisant l'opération de la même manière. Le tube est d'abord refroidi dans l'air liquide, puis on laisse la température s'élever peu à peu, jusqu'à -165° . Pour que la fraction du gaz non condensable restant dans le tube capillaire soit encore plus petite, avant de laisser la température s'élever, on abaisse le niveau du mercure au-dessous de la partie inférieure du tube en U et l'on établit ainsi la communication avec la deuxième partie de l'appareil qui a été complètement vidée et qui comprend un tube de volume relativement grand; la pression des gaz non condensables devient alors extrêmement petite lorsque l'opération a été bien conduite. Si l'on s'aperçoit que cette pression est assez grande par l'aspect de la décharge dans le petit tube Plucker placé à l'extrémité de l'appareil, on peut découvrir le tube de communication avec la trompe à mercure et faire le vide sur l'émanation condensée. Cette opération entraîne une perte assez grande d'émanation, et aussi la perte des gaz

non condensés qu'il peut être intéressant d'étudier. Pour diminuer la perte d'émanation, on peut établir la communication avec la trompe à mercure pendant un temps très court, puis l'interrompre, expulser les gaz qui sont dans la trompe, établir de nouveau la communication et répéter cette opération deux ou trois fois. On peut d'ailleurs très bien se dispenser de faire le vide sur l'émanation lorsque l'expérience a été conduite convenablement. Lorsque la température de -165° est atteinte, on fait monter le mercure au-dessus du tube refroidi, ce qui isole l'émanation condensée. Ce procédé, dans lequel on isole l'émanation dans un tube capillaire dont le volume constitue une fraction extrêmement petite du volume total offert aux gaz non condensés, est de beaucoup préférable pour obtenir l'émanation pure à celui qui consiste à comprimer l'émanation purifiée avec tous les gaz qui peuvent être encore contenus dans l'appareil comme on le faisait généralement dans les autres méthodes.

Après avoir isolé la partie condensable entre -145° et -165° , on peut répéter les mêmes opérations dans le troisième tube, de manière à obtenir la partie condensable entre -165° , et la température d'ébullition de l'air liquide. Le gaz restant contient l'hélium, un peu d'hydrogène, et aussi une petite quantité d'émanation. Il peut être refoulé à l'aide du mercure dans le second petit tube absorbant où une purification peut encore être effectuée. Dans la même expérience, on peut ainsi recueillir et doser l'hélium produit par le radium.

L'émanation et les gaz condensés contenus dans les tubes capillaires sont refoulés par le mercure ; lorsque celui-ci dépasse le coude supérieur et descend dans le tube capillaire, il chasse le gaz devant lui sans que l'on ait à craindre que celui-ci puisse remonter à la partie supérieure du tube. Chaque tube porte un petit étranglement, de telle sorte que l'on peut détacher la

portion du tube contenant la bulle de gaz en chauffant à la lampe la partie étranglée remplie de mercure. Le mercure ne gêne aucunement pour fondre le verre et détacher le tube. Le gaz occupe une certaine longueur dans le tube capillaire calibré entre deux colonnes de mercure; on peut, en coupant les extrémités, établir la pression atmosphérique et déterminer à la machine à diviser la longueur occupée par la bulle de gaz.

Lorsqu'on veut observer le spectre des gaz condensés, on remplace le tube capillaire droit par un tube recourbé portant des électrodes de platine. On peut aussi déterminer le volume d'une certaine quantité du gaz, et utiliser une autre portion pour le spectre; il suffit pour cela de disposer le tube capillaire suivant la forme représentée dans la figure 12. La condensation du gaz s'effectue dans la partie inférieure, et le gaz est ensuite partagé en deux parties au moment du refoulement par le mercure; le dispositif est analogue à celui que j'ai déjà décrit à propos des expériences sur l'hélium.

Si l'on effectue ainsi une condensation fractionnée, on trouve généralement, à moins que l'expérience n'ait pas été absolument réussie, que les quantités de gaz condensé dans le premier tube et dans le troisième sont très petites, et quelquefois il est très difficile d'apercevoir une petite bulle lorsque la pression atmosphérique a été établie; la plus grande partie du gaz condensable se trouve dans la fraction condensée de -145° à -165° . En même temps, on peut constater que l'activité de cette fraction, mesurée par les rayons pénétrants, est de beaucoup la plus grande, et que le rapport de l'activité au volume est également le plus grand, ce qui indique que l'émanation y est à l'état le plus concentré.

Pour les mesures de volume, commencées immédiatement après avoir détaché les tubes de l'appareil, on

établissait la pression atmosphérique ou bien on opérait à pression plus faible en utilisant le dispositif déjà décrit. Le plus souvent, j'ai mesuré le volume à la pression atmosphérique, car les mesures s'effectuent plus rapidement; il suffit d'observer la longueur de la colonne à la machine à diviser. Avant chaque mesure on donne de petits chocs sur le tube pour établir l'équilibre de pression.

La contraction qui se produit pendant les premières heures n'a pas toujours la même valeur, elle atteint quelquefois le quart du volume initial, d'autres fois elle est très faible et même sensiblement nulle. En examinant les rapports entre le volume et l'activité dans différentes expériences, on constate que ceux qui sont calculés en utilisant les volumes initiaux ne sont pas réguliers et qu'au contraire, en utilisant le volume obtenu après contraction, ils deviennent très concordants. C'est donc le volume, après contraction initiale, qui paraît être le mieux défini et, à l'exemple de M. Rutherford, c'est lui que j'ai considéré comme représentant le volume de l'émanation. Après la contraction initiale qui se fait pendant les premières heures, le volume reste constant pendant un temps assez long, puis il diminue quelquefois, mais, le plus souvent il augmente.

Peu après la publication de ces expériences, M. Ramsay a proposé une explication de cette contraction initiale, qui paraît très vraisemblable, et qui légitime complètement l'assimilation du volume après contraction au volume de l'émanation. M. Ramsay suppose, que, sous l'influence des rayons émis par l'émanation et l'activité réduite, les gaz étrangers pénètrent à l'intérieur du verre et sont ainsi éliminés, tandis que l'émanation ne pénètre pas sensiblement dans le verre, au moins pendant les premières heures. La contraction correspond donc à une autopurification de l'émanation accomplie sous l'influence

des rayons. Si cette manière de voir est exacte, ce phénomène est une circonstance très heureuse complétant la purification, qui souvent est moins parfaite qu'on ne l'imaginait ⁽¹⁾.

Il est facile d'imaginer le mécanisme du phénomène. Les molécules gazeuses sont soumises à un bombardement continu par les particules α émises, tant par l'émanation que par le dépôt actif qui l'accompagne; nous savons déjà que ces particules ionisent les molécules de gaz qu'elle rencontrent, mais, suivant l'hypothèse que j'ai déjà faite précédemment, il est probable que l'énergie cinétique des particules n'est pas uniquement absorbée par le phénomène d'ionisation et que certaines molécules acquièrent une grande vitesse. Ces molécules peuvent ainsi pénétrer dans la paroi et être absorbées. Les atomes d'émanation ont une masse très grande et probablement aussi un volume grand; il en résulte qu'ils ne peuvent acquérir une grande vitesse et qu'ils doivent ainsi éprouver plus de difficultés pour pénétrer à l'intérieur de la matière. Le fait que la concentration s'effectue plus facilement si le gaz occupe peu de volume, s'explique également, car dans ce cas, la proportion des molécules gazeuses rencontrées est beaucoup plus grande.

J'ai essayé de voir expérimentalement si le gaz qui disparaît et doit être retenu par la paroi, contient beaucoup d'émanation. Pour cela, j'ai déplacé, le long du tube capillaire, la petite bulle de gaz, et j'ai cherché s'il restait de l'émanation à la place qu'elle occupait primitivement. J'ai trouvé ainsi que l'activité qui persiste après quelques

(1) Il n'est pas impossible que les gaz étrangers qui accompagnent si facilement l'émanation, soient produits sous l'influence de celle-ci par la décomposition d'une trace d'humidité ou de substance organique restée à la surface du tube ou même par une action sur le verre lui-même.

heures est négligeable et que l'émanation n'est pas sensiblement retenue par la paroi.

On pourrait aussi imaginer que l'émanation subit une contraction par suite d'une association des atomes primitifs en molécules; mais, s'il en était ainsi, il y aurait contradiction entre les résultats obtenus dans différentes directions. En effet, les nombres finalement obtenus pour le volume de l'émanation concordent bien avec la théorie de la formation d'un atome d'émanation par atome de radium et conduisent, pour la vie moyenne du radium, à des valeurs très voisines de celles qui ont été déduites par d'autres voies. D'autre part, le poids moléculaire de l'émanation déterminé par moi dans des expériences où l'émanation n'avait pas été comprimé et n'avait pas, vraisemblablement, subi de contraction, concorde bien avec les mêmes hypothèses. L'hypothèse de M. Ramsay paraît donc la plus vraisemblable et tout concorde à nous faire penser que le volume de l'émanation doit être mesuré après la contraction initiale. Cependant ce phénomène est assez curieux, et il serait intéressant de l'étudier plus complètement; mais il faudra pour cela utiliser de grandes quantités d'émanations.

Dans mes dernières expériences, la contraction initiale n'était pas très grande, ce qui, d'après l'hypothèse précédente, était l'indice d'une purification assez complète de l'émanation, mais, dans certaines expériences faites en 1905, la contraction a pu atteindre 90 pour 100 du volume initial pendant les deux premiers jours.

Voici un exemple de la variation du volume en fonction du temps dans une expérience récente.

Temps.	Longueur de la bulle.	Temps.	Longueur de la bulle.
m	mm	h	mm
0.....	2,73	1.....	2,45
5.....	2,61	2.....	2,42
8.....	2,58	3.30 ^m	2,30
11.....	2,52	5.....	2,34
25.....	2,48	7.....	2,35
35.....	2,51	9.....	2,34
45.....	2,47	12.....	2,36

Il était extrêmement important, dans ces expériences, d'établir, d'une manière aussi directe que possible, l'identité de l'émanation avec le gaz dont on mesurait le volume. Il est vrai que la méthode d'isolement du gaz avait été établie en prenant comme guide les propriétés radioactives de l'émanation; cependant il n'était pas absurde de supposer, qu'à côté de l'hélium, il se produit un gaz facilement condensable, qui est séparé par les différentes opérations faites dans le but d'isoler l'émanation.

La disparition progressive du spectre du gaz aurait été un très bon indice de l'identité du gaz recueilli avec l'émanation, et en fait, on a pu observer cette disparition; cependant, comme on le verra plus loin, ce phénomène est très complexe, et le spectre peut disparaître beaucoup plus rapidement que l'émanation elle-même. D'autre part on a déjà vu que pour la variation du volume, aucune loi régulière n'avait pu être observée, à cause de la complication des phénomènes susceptibles de se produire.

J'ai obtenu, dans mes expériences, la preuve de l'identité du gaz recueilli avec l'émanation, en établissant que ce gaz est formé par le radium et s'accumule dans les gaz dégagés de la solution, suivant les mêmes lois que celles qui avaient été établies pour l'émanation à l'aide de mesures de radioactivité.

Pour cela j'ai fait varier les conditions d'accumulation, et

j'ai déterminé dans chaque cas le rapport entre le volume du gaz recueilli et son rayonnement. Pour que les expériences soient démonstratives, il faut que les conditions d'accumulation soient très différentes les unes des autres, car, étant donnée la faible précision dans la mesure du volume, on ne peut mettre en évidence que des différences très grandes dans les quantités accumulées; aussi ai-je fait varier la durée d'accumulation d'une manière systématique entre des limites très écartées, depuis deux jours jusqu'à 30 jours.

Si le gaz, dont on mesure le volume, était produit avec un débit sensiblement constant et ne subissait pas de destruction spontanée, ou même si sa loi de destruction était différente de celle de l'émanation, on devait constater une variation systématique très grande dans le rapport entre le volume et l'intensité du rayonnement. Aucune variation de ce genre n'a été observée. Il est donc tout à fait légitime d'admettre que le gaz mesuré est l'émanation du radium et qu'il subit une destruction spontanée suivant la même loi que celle de la décroissance de son activité.

La détermination de la quantité de radium capable d'accumuler, en équilibre radioactif, une quantité d'émanation égale à celle dont on avait mesuré le volume, a été faite en comparant l'intensité du rayonnement γ émis par l'émanation avec celle du même rayonnement émis par une ampoule scellée contenant une quantité de radium connue. Le condensateur de mesure était constitué par une boîte métallique très large (50^{cm} de diamètre), dont l'un des fonds était constitué par une lame épaisse de plomb, et dans laquelle était fixé un plateau isolé relié à un électromètre et protégé par un anneau de garde.

La source des rayons γ (ampoule de radium ou tube à émanation) était placée au centre de la lame de plomb, de telle sorte que le flux des rayons utilisés était très bien

défini et dépendait très peu de la forme de la source active. L'intensité du courant d'ionisation était mesurée par la méthode du quartz piézoélectrique. C'est à l'aide de cet appareil et de cette méthode qu'ont été faites les mesures de comparaison nécessaires pour l'établissement de l'étalon international de radium.

Voici les résultats obtenus pour quatre expériences faites avec des durées d'accumulation très différentes.

Accumulation.	Volume en équilibre avec 1 ^g de radium. mm ³
3 jours.....	0,60
6 »	0,52
9 »	0,61
32 »	0,59

La moyenne est 0^{mm}³,58 ⁽¹⁾; elle est un peu inférieure à celle de Rutherford 0^{mm}³,61, mais la différence n'est pas très grande et moindre que les écarts expérimentaux dans les deux séries d'expériences; l'accord est aussi bon qu'on pouvait l'espérer dans les expériences aussi délicates. D'ailleurs de nouvelles expériences de M. Ramsay et Gray, dans lesquelles le volume du gaz a été mesuré également après la contraction initiale, ont conduit à un résultat analogue (0^{mm}³,60).

L'ampoule de radium qui a servi dans ces expériences pour la comparaison avec des petites bulles d'émanation, est celle qui fut utilisée pendant très longtemps pour des comparaisons analogues au laboratoire de M^{me} Curie. On sait que, récemment, la Commission Internationale de l'Étalon du Radium a adopté comme base des comparaisons à effectuer dans les divers laboratoires, l'ampoule étalon préparée spécialement par M^{me} Curie et désignée sous le nom d'*étalon international*.

(1) *Comptes rendus*, 1909.

La première ampoule ayant été comparée à l'étalon international, j'ai pu effectuer la correction correspondante dans mes déterminations.

Une autre correction doit être faite ; on a, en effet supposé, en comparant directement le rayonnement pénétrant émis par l'ampoule d'émanation à celui émis par l'ampoule de radium, que le radium C, qui est la source réelle des rayons γ qui sont mesurés, était dans les deux cas dans les mêmes conditions d'équilibre avec l'émanation. Comme l'a fait remarquer plus tard M. Rutherford, cela n'est pas absolument exact. Dans le cas où l'émanation est en présence de radium, après que l'équilibre radioactif s'est établi, sa concentration reste absolument constante, et la quantité présente de radium C est bien celle qui est en équilibre avec elle, c'est-à-dire que le nombre des atomes de radium C qui se transforment dans un temps donné est égal à celui des atomes d'émanation qui se détruisent pendant le même temps. Lorsque l'émanation est séparée du radium, sa concentration varie un peu pendant la période d'établissement de l'équilibre du radium C, qui dure quelques heures, et la quantité de radium C qui existe à chaque instant, ne correspond pas absolument à l'émanation présente au même moment, quoique la loi de décroissance des deux substances s'effectue finalement suivant la même loi.

Pour calculer la correction à effectuer sur la valeur du rayonnement émis par le radium C de l'ampoule d'émanation, afin d'obtenir celle du rayonnement émis par le radium C qui serait réellement en équilibre radioactif avec cette émanation, on peut raisonner de la manière suivante.

Lorsque l'émanation est dans l'ampoule de radium, les variations, en fonction du temps, de l'émanation et du radium C, sont déterminées par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} dE &= a \, dt - \lambda \, E \, dt, & dA &= \lambda \, E \, dt - \lambda_1 \, A \, dt, \\ dB &= \lambda_1 \, A \, dt - \lambda_2 \, B \, dt, & dC &= \lambda_2 \, B \, dt - \lambda_3 \, C \, dt, \end{aligned}$$

dans lesquelles a est le débit d'émanation par le radium, E la quantité d'émanation, A celle du radium A, B celle du radium B, C celle du radium C et $\lambda, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, leurs constantes radioactives. Au bout d'un temps suffisamment long, lorsque l'équilibre radioactif est établi, les quantités E, A, B, C restent constantes et l'on a :

$$a = \lambda E = \lambda_1 A = \lambda_2 B = \lambda_3 C;$$

le rapport entre le radium C et l'émanation est donné par la formule :

$$(1) \quad \frac{C}{E} = \frac{\lambda}{\lambda_3}.$$

Lorsque l'émanation est séparée du radium, il ne peut s'établir un véritable équilibre radioactif; les équations élémentaires sont les suivantes :

$$dE = -\lambda E dt, \quad dA = \lambda E dt - \lambda_1 A dt, \quad dB = \lambda_1 A dt - \lambda_2 B dt, \\ dC = \lambda_2 B dt - \lambda_3 C dt;$$

la valeur de C en fonction du temps est donnée par l'équation

$$C = \lambda \lambda_1 \lambda_2 E_0 \left[\frac{e^{-\lambda t}}{(\lambda_3 - \lambda)(\lambda_2 - \lambda)(\lambda_1 - \lambda)} + \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right].$$

Si t est suffisamment long, λ_1, λ_2 et λ_3 , ayant des valeurs beaucoup plus grandes que λ , les termes en $e^{-\lambda_1 t}$, $e^{-\lambda_2 t}$, $e^{-\lambda_3 t}$ deviennent tout à fait négligeables et l'on a

$$C = \frac{\lambda \lambda_1 \lambda_2 E_0 e^{-\lambda t}}{(\lambda_3 - \lambda)(\lambda_2 - \lambda)(\lambda_1 - \lambda)};$$

d'autre part

$$E = E_0 e^{-\lambda t}$$

d'où

$$(2) \quad \frac{C}{E} = \frac{\lambda \lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_3 - \lambda)(\lambda_2 - \lambda)(\lambda_1 - \lambda)}.$$

La valeur obtenue à partir de (2) est peu différente de celle obtenue à partir de (1); cependant l'écart est de 0,89 pour 100 et la correction doit être effectuée lorsqu'on veut obtenir des nombres précis.

Lorsqu'on effectue les deux corrections précédentes dans le calcul du volume de l'émanation, on obtient, d'après mes expériences, 0^{mm}³,605 pour l'émanation en équilibre avec 1^g de radium. Des corrections analogues devraient naturellement être apportées aux nombres de MM. Rutherford et Ramsay (1).

Spectre. — J'ai déjà indiqué précédemment comment l'émanation pouvait être introduite dans de petits tubes de Plucker pour l'examen du spectre. Ces tubes étaient analogues à ceux employés pour l'hélium; leur volume était d'environ 2^{mm}³ à 4^{mm}³, leur longueur de 3^{cm} à 4^{cm}. La lumière de décharge dans l'émanation est très brillante et très blanche.

Le spectre fut photographié avec un spectographe à un prisme de verre donnant les raies ayant des longueurs d'onde comprises entre 5000 et 3200. Pendant la décharge, lorsque l'émanation est pure, la pression diminue très rapidement jusqu'à devenir très petite et la décharge passe de plus en plus difficilement; ce phénomène, déjà observé par Rutherford, gêne pour l'observation du

(1) Par une méthode indirecte, MM. Danysz et Duane ont pu récemment calculer le même nombre par la mesure de la charge positive émise par l'émanation et ont trouvé ainsi 0^{mm}³,60. (*Radium* 1913).

spectre; cependant, si l'on chauffe le tube de Plucker, la pression augmente de nouveau, mais elle ne revient jamais à sa valeur primitive et il devient de plus en plus difficile d'obtenir une décharge brillante. Il est donc difficile d'observer la disparition progressive de l'émanation, mais on peut très bien constater l'apparition des raies de l'hélium. Ces raies sont totalement absentes si l'on observe le spectre très peu de temps après l'introduction de l'émanation pure; le lendemain elles sont déjà très visibles et leur intensité va en croissant peu à peu.

La diminution de la pression, sous l'influence de la décharge, est beaucoup plus marquée que pour tous les autres gaz. J'ai pu facilement déterminer la place où s'effectue la condensation, en plaçant le petit tube de Plucker, dans lequel on avait fait passer la décharge, sur une plaque photographique, après avoir laissé écouler un temps suffisant pour que l'équilibre de l'activité induite soit de nouveau atteint. On constate que l'impression photographique est presque entièrement localisée en face de l'une des électrodes. On sait que lorsque la décharge est effectuée entre des fils de platine; il se produit une pulvérisation importante de ce métal; on peut penser que l'émanation, qui est facilement condensée dans le charbon, subit une condensation analogue dans le dépôt métallique qui se produit en face les électrodes.

Les raies spectrales que j'ai pu observer par la photographie sont toutes comprises dans la liste de celles qui ont été observées et déterminées auparavant par Rutherford ou Royds. L'appareil que j'ai utilisé est probablement moins précis que le spectrographe à réseau utilisé par Royds, aussi je ne crois pas utile de donner la liste complète de raies que j'ai observées.

J'indiquerai seulement les principales et je donnerai en même temps les longueurs d'onde correspondantes de Rutherford et Royds.

Observation visuelles.	Photographie.	Rutherford et Royds.
7475 moyenne		5976
7260 moyenne		5945
7053 forte		5715,0
5976 moyenne		5582,2
5943 moyenne		5392,4
5716 assez forte		5084,5
5582 forte		
5393 moyenne		
5086 forte		
4978 forte	4979,0 moyenne	4979,0
	4817,0 moyenne	4817,2
	4680,5 forte	4681,1
	4644,1 forte	4644,7
	4625,5 très forte	4625,9
	4604,6 assez forte	4604,7
	4371,9 forte	4372,1
	4350,4 moyenne	4350,3
	4203,7 forte	4203,7
	4188,3 assez forte	4188,3
	4166,3 très forte	4166,6
	4115,2 moyenne	4114,9
	4045,6 moyenne	4045,4
	4018,2 assez forte	4018,0
	3982,2 forte	3982,0
	3971,8 forte	3971,9
	3957,3 assez forte	3957,5
	3867,5 forte	3867,6
	3753,8 moyenne	3753,6
	3664,9 moyenne	3664,6
	3626,9 assez forte	3626,6

J'ai constaté aussi que les intensités relatives des raies ne sont pas les mêmes dans toutes les expériences, et qu'elles ne sont pas non plus celles qui sont indiquées par Royds. On a ainsi l'impression qu'il existe, comme pour l'argon, au moins deux spectres qui se manifestent avec plus ou moins d'intensité suivant les conditions de la décharge. J'ai observé le spectre visible à l'aide d'un spectroscopé à deux prismes de verre dédoublant bien la raie D et j'attirerai l'attention sur le fait, qu'en plus des raies déjà indiquées par mes prédécesseurs, j'ai observé trois raies rouges très peu réfrangibles dont l'une

d'elles, de longueur d'onde 7053 était très brillante au début, mais disparaissait rapidement lorsque la pression diminuait par suite du passage de la décharge.

Au cours de ces expériences sur l'émanation, j'ai observé un phénomène très curieux. J'ai déjà dit que l'émanation pure était finalement obtenue sous forme d'une petite bulle gazeuse enfermée dans un tube capillaire entre deux colonnes de mercure. Ces bulles constituent une source intense de rayons de toute nature et le verre du tube est très fortement phosphorescent; lorsque le tube est fait avec un certain verre blanc ne contenant pas de plomb, on observe la production très fréquente d'étincelles; ces décharges électriques spontanées se produisent le plus souvent dans l'épaisseur du verre, mais elles provoquent aussi quelquefois des décharges dans le gaz lui-même qui s'illumine alors très nettement.

Il est facile d'expliquer l'origine de ces décharges. En effet, l'émanation et le dépôt actif qui l'accompagne émettent des rayons électrisés, les uns positivement, les autres négativement; ces rayons sont absorbés par le tube et leurs charges électriques se trouvent ainsi fixées dans le verre; si celui-ci est suffisamment isolant, des différences de potentiel considérables peuvent s'établir entre des points peu éloignés et la décharge disruptive éclate. J'ai observé aussi qu'il se produit dans le verre un grand nombre de petites fentes qui sont probablement dues à la décharge. Celle-ci peut se produire dans le gaz lorsque les charges électriques sont distribuées d'une manière favorable.

J'ai fait également quelques observations sur la liquéfaction et la solidification de l'émanation, mais mes expériences très peu nombreuses n'ont rien ajouté à ce qui avait été observé par MM. Rutherford et Ramsay,

et n'ont pas permis de décider entre les valeurs publiées pour les constantes relatives à ces phénomènes.

Les petites bulles d'émanation concentrées constituent des sources radioactives d'un emploi extrêmement commode. Elles m'ont permis d'effectuer différentes expériences qui donnent des renseignements intéressants, non seulement sur les propriétés particulières de l'émanation, mais aussi sur les caractères généraux des phénomènes de radioactivité. Dans ces expériences, les mesures d'activité ont été faites en utilisant le rayonnement pénétrant; aussi le tube de verre capillaire avait-il une épaisseur assez grande. Dans un grand nombre d'autres expériences dans lesquelles on devait utiliser les rayons α , et qui furent faites par différentes personnes au laboratoire de M^{me} Curie, le tube capillaire avait une épaisseur extrêmement petite, quelques millièmes de millimètres, et était obtenu par le procédé indiqué par M. Rutherford. Pour toutes ces expériences, la préparation de l'émanation fut faite par la même méthode générale indiquée précédemment; cependant, comme il était souvent inutile d'opérer sur de l'émanation absolument pure, le mode opératoire était généralement simplifié.

EXPÉRIENCES SUR LA CONSTANCE DE L'ÉMANATION.

La transformation d'une substance radioactive simple s'effectue suivant une loi exponentielle simple, caractérisée par une constante λ . On a déjà pu observer que cette loi n'est pas influencée par les diverses circonstances extérieures, en particulier par la température, mais toutes les expériences ont été faites avec des substances radioactives très diluées. En particulier, les expériences sur l'émanation furent faites avec l'émanation mélangée à une très forte proportion d'air. Il était intéressant de voir si la transformation de l'émanation pure s'effectuait suivant la même loi caractérisée par la même exponentielle.

M. Rutherford fit quelques expériences à ce sujet, et ne trouva pas de différence entre la constante de l'émanation mélangée à l'air et celle de l'émanation pure. Cependant il n'indique pas s'il a opéré avec l'émanation pure à forte pression, à la pression atmosphérique, ou à la faible pression à laquelle il préparait généralement l'émanation. C'est là un point très important, car il est facile de se rendre compte qu'un changement de la constante dans le cas de l'émanation pure à pression atmosphérique est beaucoup plus probable que dans le cas de l'émanation à faible pression.

La transformation de l'émanation est irréversible et monoatomique, elle ne doit donc pas dépendre du nombre de rencontres mutuelles provoquées entre les atomes d'émanation par l'agitation moléculaire; la présence d'un gaz étranger même en très forte proportion, ne peut avoir aussi à ce point de vue qu'un effet négligeable. D'autre part, lorsque l'émanation occupe un volume assez grand dans un tube étroit, ou lorsqu'elle est fortement diluée dans un gaz, tous les rayons émis sont absorbés par les parois du tube ou par le gaz étranger et le nombre des atomes d'émanation rencontrés par les projectiles électrisés est très petit. Au contraire, lorsque l'émanation est à la pression atmosphérique et lorsque la bulle gazeuse occupe une très petite longueur dans un tube, de telle sorte que sa forme n'est pas essentiellement différente d'une sphère, les rayons émis par l'émanation et les constituants de l'activité induite rencontrent un grand nombre d'atomes d'émanation et ont la possibilité d'avoir une action sur la transformation.

Il est facile de calculer l'ordre de grandeur du nombre de rencontres de chaque atome d'émanation avec les rayons électrisés pendant la durée de sa vie moyenne.

Considérons une bulle d'émanation pure ayant un volume de $0,^{mm^3}1$, c'est le volume qui a été mesuré dans

certaines expériences où la bulle de forme cylindrique avait un diamètre d'environ $0^{\text{mm}},2$ et une longueur de quelques millimètres. Chaque rayon émis parcourt une certaine longueur dans le gaz, je supposerai que la longueur moyenne est $0^{\text{mm}},1$. Nous savons que le nombre d'ions produits dans un gaz par les rayons α est en moyenne de 50 000 par centimètre, et l'on admet généralement que ce nombre est égal à celui des rencontres des particules avec les molécules de gaz. Il est probable que les rencontres des particules électrisées avec les atomes d'émanation sont en plus grand nombre, car le poids atomique de celle-ci est très élevé et son volume atomique doit l'être également; mais, d'autre part, la pression de l'émanation va peu à peu en diminuant et le nombre des atomes rencontrés par chaque particule diminue en même temps. Nous utiliserons le nombre 50 000 rencontres par centimètre qui ne doit pas être très éloigné du nombre réel. Chaque particule α rencontrera donc en moyenne

$$50000 \times 0,01 = 500 \text{ atomes d'émanation.}$$

Si λ est la constante de l'émanation et N le nombre des atomes contenus dans $0^{\text{mm}},1$, $N\lambda$ représente le nombre des particules α émises par seconde par l'émanation; le radium A et le radium C émettent aussi le même nombre de particules, de telle sorte que le nombre de rencontres entre particules α et atomes d'émanation pendant une seconde est

$$3N\lambda \times 500,$$

et pour chaque atome d'émanation, le nombre des rencontres est 1500λ par seconde. Pendant la durée de la vie moyenne de l'émanation, ce nombre sera

$$1500 \lambda \cdot \theta \quad \text{or } \theta = \frac{1}{\lambda},$$

de sorte que finalement, chaque atome d'émanation doit

subir approximativement 1500 chocs de particules α . Il y aurait aussi à ajouter des chocs qui proviennent des atomes de radium A, radium B et radium D, qui sont laissés avec une grande vitesse au moment de l'émission des particules α .

Ces différents chocs peuvent être extrêmement violents, car les vitesses des projectiles électrisés sont très grandes; j'ai déjà dit que leur énergie cinétique est telle qu'elle correspond à l'énergie cinétique moyenne de molécules gazeuse à une température de plusieurs milliards de degrés absolus. L'émanation doit donc se trouver dans des conditions analogues à celles qui seraient obtenues si elle se trouvait maintenue pendant une fraction de seconde à une température extraordinairement élevée dont il est tout à fait impossible de prévoir les effets. Il est donc important de déterminer la loi de décroissance de l'émanation pure à la pression atmosphérique et de la comparer à celle qui avait été déterminée antérieurement avec une grande précision ⁽¹⁾.

La loi de décroissance a été obtenue en mesurant à des instants déterminés le courant d'ionisation produit par les rayons pénétrants d'une petite bulle d'émanation placée entre deux colonnes de mercure. Les mesures furent faites pendant plusieurs semaines de suite sur plusieurs bulles différentes, par la méthode du quartz piézoélectrique, avec le condensateur à grand plateau dont il a été parlé précédemment. La courbe représentant les résultats fut construite en portant en abscisses le temps écoulé depuis le début des mesures, et en ordonnées les logarithmes des intensités de courant. La droite obtenue pour la décroissance de l'émanation mélangée avec l'air fut construite en même temps. Les deux droites sont tout à fait parallèles dans les limites des erreurs d'observation. On

(¹) M^{me} CURIE, *Traité de Radioactivité*.

peut donc dire que la vitesse de transformation de l'émanation n'est pas influencée d'une manière notable par l'action des chocs produits par les projectiles des rayons électrisés émis par les substances radioactives.

J'ai recherché également si les différences portions d'émanation, obtenues lors de la condensation fractionnée effectuée pendant la purification de l'émanation, avaient les mêmes lois de destruction.

Quatre fractions ont été examinées : la portion la plus facilement condensable, celle condensée entre -145° et -175° qui est la portion principale, celle condensée entre -175° et -189° température d'ébullition de l'air liquide, enfin celle qui n'a pas été condensée et qui est restée avec l'hélium; cette dernière portion constitue d'ailleurs une très faible fraction de l'émanation totale.

Des courbes de décroissances furent faites pour ces quatre fractions. Aucune différence ne fut observée entre les trois premières fractions. Pour la quatrième, j'ai observé une fois une différence assez nette : la décroissance de moitié se produisait au bout de 4,1 jours au lieu de 3,81 jours. Cependant, ayant répété plusieurs fois les mesures avec des fractions non condensables analogues, je n'ai pu retrouver une différence aussi nette et je suis obligé de conclure à une erreur systématique. Il est assez curieux que M. Rutherford a publié aussi un résultat analogue, qu'il ne put ensuite confirmer par d'autres expériences. Il y a peut être là un phénomène qu'il serait utile d'approfondir par d'autres expériences. Si réellement une telle différence pouvait être confirmée définitivement, on pourrait l'attribuer à l'existence d'une autre émanation ayant une constante différente.

Il est très important de savoir s'il est possible d'exercer

une influence sur la vitesse des transformations radioactives, en faisait agir des agents physiques déterminés sur les substances en voie de transformation. L'émanation a une constante qui peut être déterminée avec une assez grande précision et, lorsqu'elle est enfermée sous forme concentrée dans des tubes capillaires, elle constitue une source radioactive sur laquelle il est commode d'agir et dont l'activité peut être mesurée facilement.

J'ai essayé de faire agir le champ magnétique et les décharges électriques.

Pour les décharges électriques j'ai utilisé les petits tubes de Plucker qui avaient servi pour l'observation du spectre, et j'ai maintenu la décharge d'une manière continue. Je cherchais à voir s'il se produisait une variation instantanée dans l'intensité du rayonnement pénétrant et aussi si la loi de décroissance subissait une variation; aucun effet n'a été observé.

Pour observer l'action du champ magnétique, j'ai placé de petites bulles d'émanation dans l'entrefer d'un électroaimant avec pièces polaires coniques. Le champ magnétique était de plusieurs milliers d'unités et fut maintenu pendant 10 jours. J'ai cherché également un effet instantané et une variation dans la loi de décroissance; aucun effet certain n'a pu être mis en évidence.

Dans ces différentes expériences, on aurait pu constater avec certitude une différence de quelques pour 100 dans la valeur de la constante radioactive, mais en effet inférieur à 0,5 pour 100 aurait pu passer inaperçu; il serait utile de les répéter en cherchant à mettre en évidence une variation de l'ordre de 1 ou 2 millièmes, ou même moins. Il faudrait pour cela perfectionner beaucoup les méthodes de mesures et les dispositifs d'expériences; cela représente un gros travail, mais je crois qu'il est possible de pouvoir obtenir cette précision. J'aurai l'occasion de montrer plus loin toute l'importance de cette question.

CHALEUR DÉGAGÉE PAR L'ÉMANATION ET LES CONSTITUANTS
DE L'ACTIVITÉ INDUITE.

P. Curie et Laborde ont montré que les sels de radium placés dans une ampoule scellée constituent une source de chaleur relativement importante. La quantité de chaleur produite par gramme de radium et par heure est, d'après les dernières mesures, d'environ 135 calories. On a pu déduire de ce nombre la grandeur de l'effet calorifique du radium existant dans le globe terrestre, et montrer son rôle important dans l'évolution géologique et biologique.

Lorsque le radium est contenu dans une ampoule scellée, la plus grande partie du rayonnement ionisant est absorbé par le sel ou par les parois de l'ampoule. Si l'on suppose que les transformations subies par la matière absorbante sous l'influence des rayons se font avec une variation d'énergie négligeable, ce qui est probable, mais devrait être démontré par des expériences directes, l'absorption des rayons doit être accompagnée d'un dégagement de chaleur. Il est très important de savoir si le dégagement total de chaleur observé est dû uniquement à l'arrêt des rayons ionisants, ou si un dégagement important d'énergie d'une autre nature a lieu en même temps. D'après ce que l'on sait actuellement sur la nature des rayons α et β émis par les substances radio-actives, on peut calculer la grandeur de l'énergie cinétique qu'ils représentent : l'énergie des rayons α est beaucoup plus grande que celle des autres rayons, elle est seulement inférieure de quelques pour cent à l'énergie représentée par la chaleur dégagée par l'ampoule de radium. Il en résulte que l'on peut calculer les proportions de la chaleur dégagée qu'il faut attribuer aux différentes substances actives qui accompagnent le radium (éma-

nation, radium A, radium B, radium C). Il est important de déterminer expérimentalement ces proportions et de les comparer à celles qui peuvent être calculés d'après la vitesse des différentes particules α . Les premières expériences, dues à Rutherford et Barnes, ont montré qu'il y avait un accord approximatif entre les prévisions et les résultats d'observation.

Ayant à ma disposition des petites bulles d'émanation concentrée, j'ai réalisé quelques expériences assez précises qui permettent de comparer la chaleur dégagée par le radium en équilibre avec ses différents produits de transformation, à la chaleur dégagée par l'émanation accompagnée des constituants de l'activité induite. La différence entre les deux quantités de chaleur, rapportées à la même quantité de radium, doit donner la chaleur dégagée dans la transformation du radium en émanation. J'ai également déterminé la loi de décroissance du débit de chaleur fourni par une bulle d'émanation et j'ai pu la comparer à la loi de décroissance du rayonnement pénétrant.

Les mesures du débit de chaleur ont été faites par la méthode du calorimètre à glace de Bunsen. Cette méthode, qui a déjà été employée par P. Curie et Laborde, n'est pas extrêmement sensible, mais, lorsqu'on opère sur des quantités importantes de radium ou d'émanation, elle donne des résultats précis.

L'appareil employé est représenté par la figure 13. Le calorimètre est constitué par un vase cylindrique en verre, dans lequel plonge un tube en verre mince, soudé à la partie supérieure, qui se prolonge en dehors sur une grande longueur; à la partie inférieure, le vase cylindrique porte un tube deux fois recourbé sur lequel on peut fixer, par un rodage, un tube capillaire coudé divisé en parties d'égal volume. Le vase cylindrique est rempli d'eau distillée et bouillie; on effectue le remplissage d'une

manière absolument complète, en évitant toute bulle d'air, et l'on introduit ensuite une certaine quantité de mercure, de manière à remplir le tube recourbé comme l'indique la figure. Le tube capillaire est ensuite placé, il se remplit de mercure lorsqu'on chauffe un peu le réservoir contenant l'eau, l'extrémité est alors plongée dans un petit vase rempli de mercure, et l'on peut ensuite

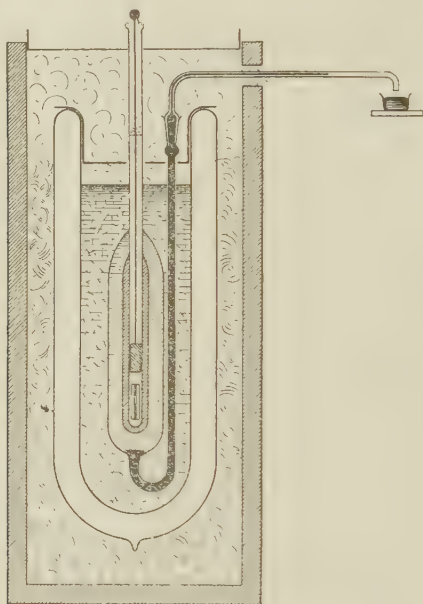


Fig. 13.

refroidir ou échauffer tout l'appareil sans introduire d'air, du mercure entrant ou sortant par le tube capillaire pendant les variations de température. L'appareil est plongé presque complètement dans un grand vase Dewar de plusieurs litres de capacité qui peut être rempli d'un mélange de glace pilée et d'eau distillée. Cette glace, qui a pour but d'éviter tout apport de chaleur venant de

l'extérieur vers le calorimètre, doit maintenir une température uniforme et exactement égale à la température d'équilibre entre la glace et l'eau contenue à l'intérieur de l'appareil. Cette condition doit être remplie d'une manière particulièrement rigoureuse dans le cas de la mesure du débit de chaleur du radium ou de l'émanation, car on mesure la quantité de chaleur apportée pendant un temps très long et toute différence de température, même extrêmement faible, entre l'intérieur et l'extérieur de l'appareil, produit un débit de chaleur positif ou négatif dont il faut tenir compte avec exactitude. Aussi doit-on préparer spécialement la glace qui est placée dans le vase Dewar, en faisant congeler de l'eau distillée avec un mélange réfrigérant, et en laissant la glace obtenue reprendre la température d'équilibre.

Il est très utile, pour ces mesures qui doivent durer longtemps et se répéter plusieurs jours de suite, de protéger aussi bien que possible l'ensemble de l'appareil au point de vue thermique, de manière à n'avoir pas à changer souvent la glace extérieure, ce qui entraîne nécessairement une perturbation. L'emploi d'un grand vase de Dewar est très efficace et peut réduire considérablement l'apport de chaleur venant du bas ou des côtés de l'appareil.

Pour protéger la partie supérieure, on avait placé un couvercle en métal mince percé de trous, de manière à laisser passer le tube vertical et le tube capillaire sur l'ouverture du vase de Dewar, et on recouvrait le tout d'une couche épaisse de duvet d'eider. Ce duvet est un calorifuge excellent qui protège presque aussi complètement que le vase Dewar. L'ensemble de l'appareil était placé dans une caisse de bois remplie de coton. A l'aide de ce dispositif, on peut faire des mesures plusieurs jours de suite sans avoir à remplacer la glace du vase Dewar.

Avant de faire une expérience, on forme autour du tube

central une couche de glace assez épaisse en évaporant dans le tube un peu de bromure d'éthyle par un courant d'air; on nettoie ensuite très soigneusement le tube et l'on y plonge une tige métallique ou un agitateur de verre à la température ordinaire, de manière à fondre un peu la couche de glace autour du tube et à la décoller complètement. On introduit ensuite l'ampoule de radium ou le tube contenant l'émanation; ces sources de chaleur sont placées dans un petit tube cylindrique en cuivre complètement fermé, ce qui permet une bonne égalisation de la température. Au dessus du tube métallique se trouve une tige d'ébonite qui bouche complètement le tube et évite tout mouvement d'air vers la partie supérieure, remplie de duvet d'eider. Pendant toutes ces opérations, l'extrémité du tube capillaire plonge dans le mercure. Au bout de 2 ou 3 heures, lorsque l'état de régime est établi, on abaisse le petit godet de mercure et l'on observe le mouvement du mercure dans le tube capillaire.

La fusion de la glace, produite par l'apport de chaleur du radium ou de l'émanation, détermine une diminution du volume et le mercure se déplace régulièrement.

On note la position du mercure à des instants déterminés et l'on construit une courbe en portant en abscisses les intervalles de temps à partir du début des observations, et en ordonnées les positions du mercure sur le tube divisé. Dans toutes ces expériences, lorsqu'elles sont faites dans de bonnes conditions, la courbe ainsi obtenue est une droite, et les écarts des points obtenus autour de cette droite montrent les irrégularités du phénomène. Ces irrégularités proviennent surtout des actions capillaires du mercure dans le tube; lorsque le mercure a été bien purifié et le tube soigneusement nettoyé à l'aide nitrique chaud ou au mélange chromique, la marche du mercure est généralement très

régulière et les points expérimentaux se placent bien sur une droite. Le coefficient angulaire de cette droite, qui caractérise sa pente, est proportionnel à la quantité de glace fondue dans l'unité de temps et par consé-

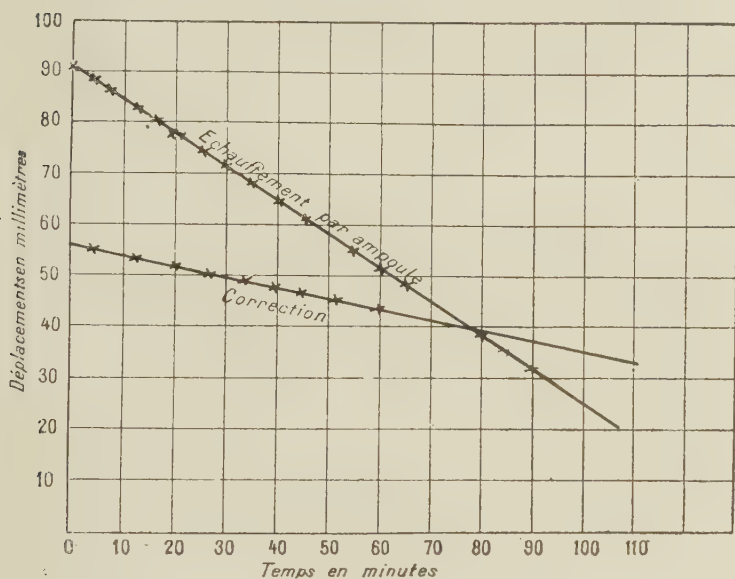


Fig. 14.

quent au débit de la chaleur fournie par la source placée dans le tube central et par l'extérieur. Lorsqu'un nombre suffisant d'observations a été fait, on enlève la source de chaleur et l'on replace la petite boîte métallique vide et le petit bouchon d'ébonite; après une perturbation initiale, qui est petite lorsque le changement est fait rapidement, le mercure se déplace de nouveau régulièrement et l'on construit de nouveau la courbe du déplacement en fonction du temps. On obtient également une droite dont le coefficient angulaire est proportionnel au débit de chaleur apportée par l'extérieur. Ce débit est d'autant plus petit que la glace placée dans le vase Dewar est plus pure. Il

est naturellement avantageux que ce débit soit petit par rapport à celui qui provient de la source que l'on veut mesurer, car il doit être retranché du débit total observé et il intervient comme une correction. Cependant, lorsqu'il est très petit, le mouvement du mercure est généralement beaucoup moins régulier et il peut être déterminé avec moins de précision; il semble qu'on ait plutôt avantage à ce que la correction soit environ 10 pour 100 du débit total, et même lorsqu'elle atteint 20 ou 30 pour 100, les mesures peuvent être encore précises ⁽¹⁾.

J'ai déterminé ainsi le débit de chaleur produit par l'émanation à des instants déterminés, et j'ai pu construire la courbe de décroissance de ce débit en fonction du temps. La courbe de décroissance de l'intensité du rayonnement pénétrant émis par la même bulle d'émanation était déterminée en même temps. Les deux courbes, obtenues en portant en abscisses les temps et en ordonnées, d'une part, les logarithmes des débits de chaleur ou plutôt les logarithmes des coefficients angulaires des droites obtenues comme il a été indiqué précédemment et, d'autre part, l'intensité du rayonnement pénétrant mesuré par le courant d'ionisation obtenu à l'aide de la bulle d'émanation, sont représentées dans la figure 15. On voit qu'elles consistent en deux droites parallèles, de telle sorte que la loi de décroissance du débit total d'énergie dégagée par l'émanation est bien la même que celle de son activité mesurée par l'ionisation.

J'ai comparé aussi la chaleur dégagée par l'émanation à celle dégagée par une ampoule de radium. Dans chaque cas, je déterminais le rapport entre le débit de chaleur

(1) La figure 14 donne les droites obtenues dans une expérience où la correction était très importante. On voit que les pentes de deux droites peuvent être déterminées avec une précision suffisante.

mesuré par la vitesse de déplacement de la colonne mercurielle dans le calorimètre et l'activité mesurée par les rayons pénétrants. Dans l'ampoule de radium, les rayons pénétrants provenaient seulement du radium C, en équilibre avec l'émanation qui, elle-même, était en équilibre

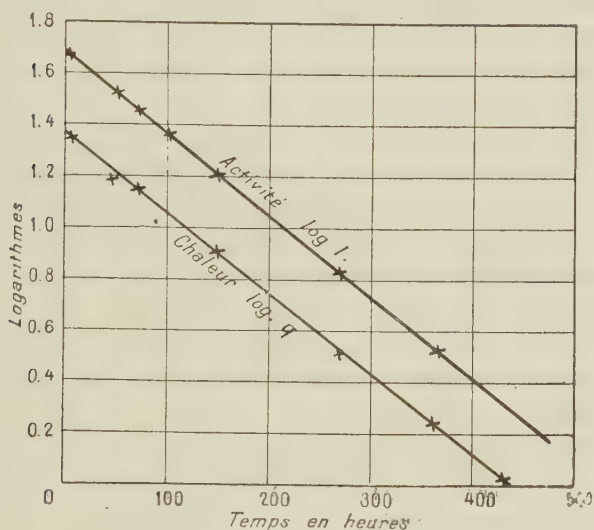


Fig. 15.

avec le radium, et la chaleur mesurée provenait du radium, de l'émanation, du radium A, du radium B et du radium C. Dans le cas de l'émanation, les rayons pénétrants provenaient aussi du radium C en équilibre avec l'émanation, mais la chaleur n'était fournie que par l'émanation, le radium A, le radium B et le radium C. La différence entre ces deux rapports représentait, en unité arbitraire, la chaleur dégagée par le radium seul; les quantités de chaleur, mesurées avec la même unité, relatives à l'émanation et au radium accompagnés de leurs produits de transformation, étaient représentées par les rapports précédents.

Les nombres qui représentent la chaleur dégagée par le radium seul ne sont pas extrêmement concordants, car ils sont obtenus par différence entre deux grandeurs qui ne sont pas très différentes l'une de l'autre. Ils ont varié entre 18 et 20 pour 100 de la quantité totale de la chaleur dégagée par le radium accompagné de ses produits de transformation. La valeur 18 pour 100 a été obtenue dans une expérience qui paraît avoir été faite dans de bonnes conditions.

Si l'on calcule le rapport entre l'énergie des rayons α émis par le radium, et l'énergie cinétique totale de l'ensemble des rayons du radium et de ses produits de transformation, en supposant que 5 pour 100 de l'énergie est attribuable aux rayons β , on trouve le nombre 19,5 pour 100, qui est voisin de celui qui résulte de mes expériences, ce qui est bien conforme aux hypothèses qui ont été faites sur l'origine de la chaleur mesurée dans les expériences précédentes ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Ces expériences ont été déjà signalées dans le *Traité de Radioactivité* de M^{me} Curie.

CHAPITRE V.

Recherches sur le poids atomique des émanations radioactives.

Nous savons que les émanations se comportent comme des gaz radioactifs, et j'ai déjà indiqué comment on avait pu démontrer que l'émanation du radium était un gaz matériel, constituant un élément chimique particulier, caractérisé par un spectre distinct. Avant de réussir à préparer l'émanation à l'état pur, on chercha, par différents procédés, à déterminer sa densité gazeuse, pour en déduire son poids atomique, en faisant une hypothèse sur son atomicité. Comme on ne pouvait obtenir cette densité d'une manière directe, on chercha à utiliser différents phénomènes dans lesquels la densité gazeuse est un facteur qui intervient d'une manière plus ou moins bien définie.

Le phénomène qui fut principalement étudié dans ce but est la diffusion de l'émanation dans un gaz ordinaire. En comparant la vitesse de diffusion de l'émanation avec celle d'un gaz connu, dans le même gaz, on espérait en déduire des indications sérieuses sur la grandeur de la densité de l'émanation ou au moins sur l'ordre de grandeur de cette densité. Les mesures du coefficient de diffusion dans l'air ont été faits par M. Rutherford et Miss Brooks, par P. Curie et Danne, et plus récemment par M. Chaumont.

La détermination du coefficient de diffusion de l'émanation est relativement plus facile que celle du même coefficient pour les gaz ordinaires, car le rapport des concentrations de l'émanation s'obtient aisément par des mesures d'ionisation. On doit seulement tenir compte

de la destruction spontanée pendant le phénomène de diffusion.

La méthode qui semble pouvoir être la plus précise est celle de P. Curie et Danne, perfectionnée par M. Chaumont. Elle consiste à établir une communication entre un vase contenant de l'air chargé d'émanation et un récipient de très grande capacité, par l'intermédiaire d'un tube long et étroit. La décroissance du rayonnement émis par le vase contenant l'émanation est due à la destruction spontanée de celle-ci et à la perte qui résulte de la diffusion de l'émanation à travers le gaz contenu dans le tube étroit. De la variation du rayonnement en fonction du temps on peut déduire le coefficient de diffusion. Les expériences de M. Chaumont, qui paraissent les plus précises, conduisent au nombre 0,1015 pour le coefficient de diffusion de l'émanation du radium dans l'air à 0° et dans les conditions normales.

Le coefficient de diffusion de l'émanation du thorium a été obtenu par Rutherford par une méthode particulière dans laquelle on profite de la destruction spontanée très rapide de l'émanation pour simplifier encore l'expérience, le coefficient trouvé est 0,09. La même méthode, un peu perfectionnée, m'a servi à déterminer le coefficient de diffusion de l'émanation de l'actinium; j'ai trouvé ainsi 0,12 et ce nombre a été confirmé par M. Bruhat qui a déterminé, à l'aide du même dispositif que le mien, les coefficients de la même émanation dans différents gaz.

Si l'on examine le coefficient de diffusion de différents gaz dans un même gaz étranger, on constate qu'il est en général d'autant plus grand que la densité correspondante est moins élevée. Cela s'explique facilement, car la diffusion d'un gaz dépend en premier lieu de la vitesse de ses molécules, et l'on sait que la vitesse moyenne est en raison inverse de la racine carrée de la densité dans les conditions normales. Le coefficient de

diffusion, qui est le coefficient de proportionnalité de la vitesse de diffusion sous différentes chutes de pression, doit dépendre aussi du nombre de rencontres avec les molécules du gaz étranger, par conséquent du diamètre de la molécule. L'examen des coefficients de diffusion déterminés jusqu'à présent, montre des écarts assez importants avec une loi de l'inverse de la racine carrée de la densité; cependant ces écarts ne sont pas extrêmement grands, et pour certains gaz, tels que l'oxygène, le gaz carbonique, l'hydrogène, l'accord est assez satisfaisant. Si l'on applique cette loi, dont l'exactitude est approximative, aux résultats obtenus pour les émanations, et si l'on suppose qu'elles sont des gaz monatomiques, ce qui est en accord avec leur incapacité d'entrer en combinaison, on trouve, en comparant leur coefficient de diffusion dans l'air à celui du gaz carbonique, que leurs poids atomiques devraient être voisins de 100.

On a cherché aussi à obtenir une indication sur le poids atomique des émanations, en étudiant la vitesse de passage de ces gaz, contenus à l'état de trace dans un gaz étranger, à travers les corps poreux, plaques de plâtre ou de porcelaine dégourdie. Des expériences diverses ont été faites par MM. Bunstead et Wheeler, Makower et Perkins. D'après une loi expérimentale, dite *loi de Graham*, la vitesse de passage des gaz purs à travers un tampon poreux déterminé, est en raison inverse de la racine carrée de la densité. Certaines expériences faites avec le gaz carbonique et l'air par Graham, tendent aussi à prouver que, dans un mélange gazeux, la vitesse de passage de chaque gaz n'est pas influencée par la présence d'un gaz étranger.

L'étude la plus complète du phénomène paraît avoir été faite par Makower, qui trouva que la loi de Graham n'est pas rigoureuse, et que le produit du coefficient de vitesse de passage k par la racine carrée du poids molécu-

laire $\sqrt{M}$ n'est pas absolument constant, mais croît avec k suivant une loi linéaire. Si l'on utilise la loi ainsi corrigée pour les résultats obtenus avec l'émanation du radium mélangée à l'air, on trouve que le poids atomique de celle-ci doit être compris entre 85 et 99. Enfin, des expériences de M. Perkins, dans lesquelles on comparait la vitesse de passage de l'émanation du radium mélangée à l'hydrogène, à celle de la vapeur de mercure, conduisaient à un nombre voisin de 234.

On voit que les résultats obtenus dans ces différentes expériences ne sont pas concordantes. Cependant les expériences qui paraissent avoir été effectuées dans les meilleures conditions, soit pour la diffusion, soit pour le passage à travers un tampon poreux, donnent un nombre voisin de 100. On peut remarquer que les résultats obtenus par Makower avec les tampons poreux sont tout à fait analogues à ceux obtenus par diffusion dans l'air. Il me paraît probable que cela tient au fait que les deux phénomènes ne diffèrent pas essentiellement; les canaux qui existent dans la matière poreuse ne doivent pas être extrêmement étroits, et les rencontres mutuelles entre les molécules gazeuses sont encore extrêmement nombreuses par rapport à celles avec les parois. Si l'on observe le passage d'un mélange gazeux où l'un des gaz est extrêmement dilué, la vitesse de passage de celui-ci doit probablement dépendre surtout de son coefficient de diffusion au travers du gaz qui l'accompagne.

Le poids atomique 100 n'est pas celui qui doit être attribué à l'émanation du radium d'après les hypothèses faites sur les transformations de la série du radium. Le poids atomique du radium est connu avec une grande exactitude depuis le travail de M^{me} Curie; sa valeur 226,4 a été confirmée par les expériences plus récentes de Thorpe, de Hönigschmidt et de Ramsay. Le radium émet une particule α et se transforme en même temps en éma-

nation. Comme la particule α est un atome d'hélium, on peut représenter la transformation par l'équation



Le poids atomique de l'hélium étant voisin de 4, on voit que celui de l'émanation doit être égal à 222,4.

Il faut donc conclure que les méthodes de diffusion ou de passage à travers une paroi poreuse ne donnent pas de renseignements exacts dans le cas de l'émanation, ou bien que la transformation du radium ne s'effectue pas suivant l'équation ci-dessus et que l'émanation a un poids atomique environ deux fois moindre que celui prévu, ce qui pourrait se produire si deux atomes d'émanation étaient produits dans la transformation du radium. Cependant cette dernière hypothèse en contradiction avec la valeur adoptée pour le volume de l'émanation en équilibre avec une quantité déterminée de radium, car la valeur trouvée correspond bien à celle qui peut être calculée en utilisant l'équation précédente.

On voit qu'il était très important de pouvoir fixer définitivement le poids atomique de l'émanation par une méthode présentant plus de sécurité que les méthodes qui avaient été précédemment employées. Dans ces méthodes, l'émanation était toujours mélangée à une proportion énorme de gaz étranger, sa pression partielle était infiniment petite par rapport à la pression des gaz qui l'accompagnaient, et l'on pouvait penser que les méthodes, qui donnent un résultat conforme à ce que l'on peut attendre lorsque les gaz sur lesquels on opère ont une forte pression, sont complètement en défaut, lorsque le gaz sur lequel on opère est infiniment dilué dans un gaz étranger. Cependant on ne peut trouver aucune indication théorique pouvant donner une explication de ce fait.

La méthode que j'ai employée est basée sur un principe plus rigoureux que celui qui intervient dans les méthodes précédentes; j'en ai vérifié l'exactitude sur les gaz ordinaires dans des conditions tout à fait analogues à celles qui intervenaient dans les expériences avec l'émanation, enfin celle-ci était débarrassée de la plus grande partie des gaz étrangers qui l'accompagnent généralement. On peut donc avoir pleine confiance dans les résultats obtenus. C'est en principe la méthode de Bunsen, dans laquelle on compare les vitesses d'écoulement des gaz à travers un petit trou percé dans une paroi mince. Elle est généralement employée dans le cas de gaz ayant une pression assez forte et elle donne alors de très bons résultats. La vitesse d'écoulement est inversement proportionnelle à la racine carrée de la densité du gaz.

L'écoulement d'un gaz ayant une pression p_1 , à travers un orifice communiquant avec un récipient où la pression est p_2 , est un phénomène compliqué, qui a suscité beaucoup de recherches théoriques et expérimentales, et je n'ai pas l'intention d'indiquer ici tous les travaux qui ont été effectués. Je rappellerai seulement que, pour calculer la vitesse d'écoulement du gaz, on fait l'hypothèse que le travail de détente du gaz, qui passe d'une pression p_1 à une pression inférieure p_2 , est utilisé pour lui fournir une vitesse d'ensemble déterminée, et que la force vive du gaz est égale à ce travail de détente; on peut supposer que la détente est isotherme ou adiabatique, c'est cette dernière hypothèse qui est considérée comme la plus exacte. Quelle que soit l'hypothèse faite sur la nature de la détente, on obtient toujours une vitesse du gaz inversement proportionnelle à la racine carrée de la densité; mais dans le cas où la détente est adiabatique, on trouve que lorsque le rapport $\frac{p_1}{p_2}$ augmente, le débit ne peut dépasser un certain maximum et reste constant

pour une même pression p_1 ; la vitesse d'écoulement ne varie plus sensiblement lorsqu'on diminue la pression p_2 . Le débit du gaz, mesuré en volume, toujours dans les mêmes conditions de pression et de température, est alors en raison inverse de la racine carrée de la densité du gaz.

Dans le dispositif ordinairement employé on fait écouler les différents gaz à comparer sous des pressions variables, et toujours assez fortes, entre les mêmes limites, à travers un trou percé dans une paroi mince, et l'écoulement se produit dans les mêmes conditions de pression pour les différents gaz. La durée totale de l'écoulement est alors proportionnelle à la racine carrée de la densité du gaz sur lequel on opère.

Il n'était pas possible d'utiliser ce mode opératoire pour comparer l'écoulement de l'émanation avec celui d'un gaz de densité connue. D'une part, si l'on veut employer l'émanation à l'état absolument pur, on ajoute de très grandes difficultés aux expériences qui ne peuvent être répétées souvent, d'autre part, il n'est pas possible d'opérer à une pression très forte, car l'émanation occupe alors un volume extrêmement petit et, quelle que soit la petitesse du trou que l'on peut réaliser, la durée de l'écoulement est trop petite pour pouvoir être mesurée avec exactitude.

J'ai cherché à réaliser des conditions dans lesquelles l'écoulement de l'émanation se produit toujours suivant la même loi, même lorsqu'elle n'est pas absolument pure. Cela est très important, car nous avons déjà vu que, non seulement il est très difficile de préparer l'émanation à l'état pur, mais encore, par suite de la production de l'hélium, sa pureté ne peut être conservée. On ne pouvait pas non plus produire l'écoulement du gaz auquel on devait comparer celui de l'émanation, entre les limites de pression et de volume qui avaient été réalisées pour

celle-ci, car cette pression ne pouvait être mesurée directement, et l'on ne pouvait la déduire de l'intensité de rayonnement pénétrant qu'en faisant une hypothèse sur la densité que l'on cherchait à déterminer. Il fallait donc que la loi d'écoulement des deux gaz à comparer soit assez simple, pour que l'on puisse facilement déduire des mesures les paramètres intervenant dans les deux séries d'expériences et les comparer entre eux.

J'ai pu vérifier que ces différentes conditions sont réalisées lorsque la pression totale du gaz qui s'écoule est extrêmement petite.

Dans une étude préalable, j'ai déterminé la loi d'écoulement des gaz purs à basse pression par un petit orifice en paroi mince, et j'ai vérifié que, dans les mêmes conditions, l'écoulement de chaque gaz contenu dans un mélange se fait comme s'il était seul. J'ai ensuite comparé, dans un même appareil, l'écoulement de l'émanation à celui des gaz purs en déterminant la loi d'écoulement de l'émanation par des mesures de rayonnement et la loi d'écoulement des gaz purs par des mesures de pression.

L'appareil qui m'a servi pour toutes ces expériences est représenté par la figure 16. Il comprend un vase cylindrique J, disposé comme une jauge de Mac Leod pour la mesure des faibles pressions avec exactitude; cette jauge doit avoir un volume assez restreint et des tubes divisés très étroits. Elle peut communiquer, par l'intermédiaire d'un robinet à large voie R_1 et d'un très petit orifice o percé dans une lame de platine de moins d'un centième de millimètre d'épaisseur, avec un large tube recourbé, lui-même relié avec une pompe Gaede par l'intermédiaire du robinet R_2 , et avec un ballon de plusieurs litres de capacité B fermé par un robinet à très large voie R_3 . La lame de platine percée du petit orifice par lequel s'écoulera le gaz à examiner, est mastiquée sur un

tube métallique et placée tout contre le robinet R_1 , de telle sorte que, lorsque celui-ci est fermé, le volume du gaz compris entre le robinet et le tube portant la lame de platine est extrêmement petit et peut être négligé. Au-dessous du

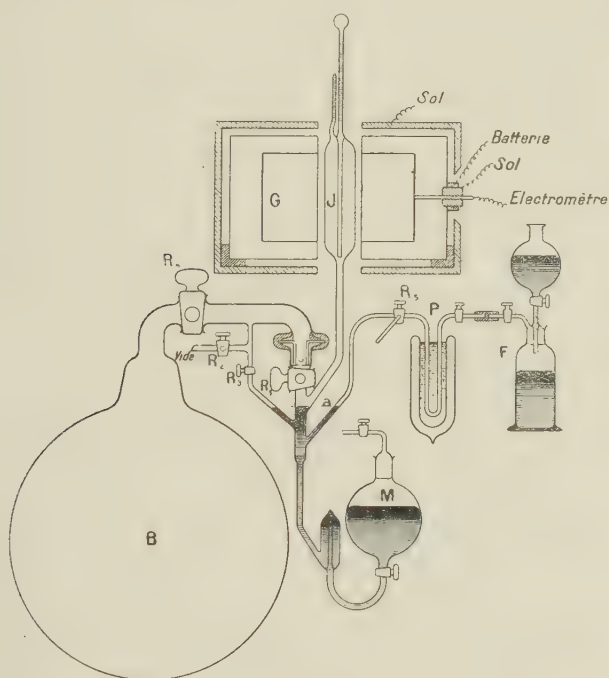


Fig. 16.

tube qui établit la communication avec le réservoir J, se trouvent deux tubulures latérales permettant de faire communiquer ce réservoir, soit avec l'appareil à faire le vide par l'intermédiaire du robinet R_3 , soit avec le vase contenant le gaz à examiner par l'intermédiaire du robinet à trois voies R_5 . Lorsqu'on opère avec l'émanation, on utilise les appareils P et F qui permettent de l'obtenir à un état suffisamment concentré. Enfin le

mercure contenu dans le récipient M est utilisé pour fermer ou démasquer les ouvertures des tubes placés au-dessous du robinet R₄, et pour faire fonctionner la jauge de Mac Leod J. Le récipient M est accompagné d'un purgeur et la manœuvre du mercure est effectuée en utilisant une trompe à eau, comme cela a déjà été décrit précédemment.

Pour effectuer des expériences d'écoulement avec les gaz ordinaires, on commence par faire le vide absolument complet dans toutes les parties de l'appareil en prenant des précautions spéciales pour éviter toute trace d'humidité sur les parois, on introduit ensuite le gaz à étudier dans le récipient-jauge J. La quantité de gaz à introduire est extrêmement petite; il suffit en effet que le gaz ait, dans l'appareil jauge, une pression initiale comprise entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{100}$ de millimètre de mercure. Pour introduire cette petite quantité de gaz, on remplit de gaz à une pression élevée le tube en U capillaire P, le mercure étant dans la position indiquée par la figure, on ouvre avec précaution le robinet R₅ et l'on remplit de gaz le tube de communication avec la jauge, à une pression faible dont la valeur est indiquée par la dénivellation du mercure. Il suffit alors d'abaisser le mercure pour démasquer l'ouverture qui établit la communication avec la jauge J, les robinets R₄ et R₃ étant fermés. Il est prudent d'effectuer plusieurs lavages du vase-jauge avec le gaz à étudier pour éliminer toute trace de gaz étranger.

La jauge doit avoir été calibrée avec beaucoup de soin; la valeur absolue du rapport de multiplication n'a pas besoin d'être connue avec une grande précision, mais il est très important que la graduation en volume soit exacte, on peut vérifier cette exactitude en déterminant la pression d'une même masse de gaz à laquelle on fait occuper les volumes marqués par les différentes divisions. Si la division du tube-jauge n'est pas exacte, on effectue facile-

ment les corrections nécessaires. Au-dessus du tube manométrique de la jauge, il faut laisser une petite boule ayant une capacité suffisante pour que la montée du mercure ne produise pas une compression susceptible d'avoir une influence sur la position du niveau.

Pour mesurer la pression du gaz à l'aide de la jauge, on ferme le robinet R_1 , puis on fait monter le mercure jusque dans le tube-jauge et l'on arrête l'ascension lorsque le niveau est arrivé à une division déterminée. On mesure ensuite la hauteur verticale qui sépare les niveaux de mercure dans le tube-jauge et dans le tube manométrique, à l'aide d'un viseur ou d'un cathétomètre. Les tubes étant très étroit, il est très important que la surface du verre soit extrêmement propre pour éviter toute différence d'action capillaire dans les deux tubes qui ont le même diamètre. Dans les expériences que j'ai effectuées, la différence de niveau était déterminée à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{20}$ de millimètre près et sa valeur était généralement de l'ordre de quelques centimètres.

La pression du gaz est donnée en unité arbitraire par le produit du volume occupé par le gaz dans le tube-jauge, par la différence de niveau. Dans l'appareil que j'ai utilisé, le produit du nombre de divisions du tube-jauge par la différence de niveau en millimètres, donnait approximativement la pression du gaz en $\frac{1}{10000}$ de millimètre de mercure.

Lorsque la pression du gaz a été mesurée, on abaisse le mercure jusqu'au niveau a de manière à donner au gaz un volume bien déterminé et toujours le même, puis on ouvre le robinet R_1 pendant un temps exactement connu, pendant lequel une partie du gaz contenu dans le vase J s'écoule à travers le petit orifice.

Le vide a été fait d'une manière complète dans le ballon B et, le robinet R_2 étant ouvert, on continue à faire fonctionner la pompe Gaede, de manière à maintenir le

vide malgré l'arrivée du gaz par le petit orifice. Le débit de gaz par l'orifice est très lent, et la pompe Gaede, permet facilement de maintenir une pression inférieure à $\frac{1}{10000}$ ou $\frac{1}{20000}$ de millimètre de mercure, même lorsque le grand ballon complètement vide n'est pas utilisé. Le temps pendant lequel l'écoulement s'est produit est mesuré exactement à l'aide d'un chronomètre donnant le $\frac{1}{10}$ de seconde. Ce temps variait généralement de 2 à 5 minutes, suivant la nature du gaz examiné. Aussitôt après avoir fermé R_1 , on mesure de nouveau la pression du gaz à l'aide de la jauge en exécutant la même manœuvre que précédemment. Cette pression est généralement un peu plus de la moitié de la valeur primitive. La pompe Gaede fonctionne continuellement pendant ces opérations et, au bout de peu de temps, le vide est de nouveau tout à fait complet dans le grand ballon, ce qu'on peut constater par une mesure faite avec une jauge de MacLeod de grande sensibilité placée sur la canalisation allant à la pompe Gaede. On peut alors faire écouler une nouvelle portion de gaz résiduel pendant une nouvelle période de temps bien déterminée.

On effectue ainsi une série d'expériences qui permet de déterminer la variation de la pression en fonction de la durée d'écoulement. Ces expériences ont été poursuivies, dans certains cas, jusqu'à ce que la pression du gaz soit tombée à 1 ou 2 pour 100 de sa valeur initiale.

Voici le Tableau d'une des nombreuses expériences qui ont été faites. Les nombres sont relatifs à l'écoulement de l'oxygène. Dans la première colonne, on a porté la durée totale de l'écoulement du gaz à partir du début de l'expérience; dans la deuxième colonne, le produit du volume du gaz, mesuré en divisions du tube-jauge, par la différence de niveau exprimée en millimètres, chaque unité de ce produit représente approximativement une pression de $\frac{1}{10000}$ de millimètre de mercure, la pression initiale

dans cette expérience était donc environ de 0^{mm},075 de mercure; enfin dans la dernière colonne, sont marqués les logarithmes des pressions, ce qui permet de représenter les résultats de la manière la plus simple :

Durée de l'écoulement en minutes.	Produit PV.	Logarithme de PV.
0.....	749	2,874
2.....	414	2,616
4.....	233	2,367
6.....	132,5	2,122
8.....	72,6	1,860
10.....	40.4	1,606
12.....	22,75	1,357
14.....	12,3	1,090

Si l'on porte en abscisses les temps, et en ordonnées les logarithmes des pressions, on constate que la plupart des points se placent sur une ligne droite (*fig. 17*); cependant les dernières mesures, qui correspondent à des pressions très faibles, inférieures à $\frac{1}{1000}$ de millimètre, donnent des points qui s'écartent sensiblement, d'une manière systématique, de la droite précédente; ces points n'ont pas été représentés sur la figure.

Ce résultat montre que la variation de la pression dans le récipient-jauge varie suivant une loi exponentielle décroissante en fonction de la durée de l'écoulement :

$$p = p_0 e^{-\mu t};$$

la loi élémentaire est donc

$$dp = - p_0 e^{-\mu t} dt = - p \mu dt.$$

La diminution de pression pendant un intervalle de temps dt est proportionnelle à la pression du gaz à l'instant considéré et à un coefficient qui est constant quelle que soit la valeur de la pression lorsque celle-ci varie dans de très

grandes limites. Comme le volume occupé par le gaz restant reste fixe, le débit en poids du gaz est, à chaque instant, proportionnel à la pression. Le volume occupé par le gaz écoulé est proportionnel à sa masse et en raison inverse de la pression; il en résulte donc que le volume du gaz écoulé pendant des intervalles de temps égaux est constant, c'est-à-dire que la vitesse d'écoulement du gaz reste constante.

Le coefficient μ est proportionnel à cette vitesse et la caractérise. Il peut être facilement obtenu de la courbe en logarithme

$$\log p = \log p_0 - \mu t \log e$$

car il représente, à un facteur constant près, le coefficient angulaire de la droite obtenue.

Dans la courbe expérimentale qui a été donnée précédemment, le coefficient angulaire est 0,127; c'est ce nombre qui caractérise l'écoulement de l'oxygène dans l'appareil employé.

J'ai déjà dit que, quelle que soit l'hypothèse que l'on adopte pour déterminer la loi de l'écoulement d'un gaz à travers un trou en paroi mince, la vitesse calculée est en raison inverse de la racine carrée de la densité du gaz.

Lorsqu'on suppose une détente adiabatique du gaz la vitesse d'écoulement peut devenir constante si le rapport entre les pressions de chaque côté de l'orifice d'écoulement devient très petit car la vitesse d'écoulement est donnée par la formule

$$\Omega = 396 \sqrt{\frac{k}{k-1} \frac{\alpha T}{\delta} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

où le nombre k représente le rapport des deux chaleurs spécifiques $\frac{C}{c}$.

On voit, par cette formule, que la vitesse d'écoulement

devrait dépendre du rapport $\frac{C}{c}$, et par conséquent de l'atonicité du gaz.

J'ai effectué des mesures avec différents gaz de manière à pouvoir déterminer comment varie, avec le dispositif employé, la vitesse d'écoulement. Les gaz examinés ont été l'oxygène, le gaz carbonique, le gaz sulfureux et l'argon. Chaque gaz a été préparé spécialement dans l'appareil même : l'oxygène a été obtenu par décomposition de l'oxyde de mercure, le gaz carbonique par action de la chaleur sur le bicarbonate de soude pur, le gaz sulfureux par action de l'acide sulfurique sur le sulfite de soude, enfin l'argon a été obtenu d'abord à l'état très concentré par l'action du calcium chauffé sur l'air, puis purifié par l'action du lithium. Chaque gaz a été soigneusement desséché par l'anhydride phosphorique.

Pour chaque gaz, plusieurs séries d'expériences ont été faites et les courbes en logarithmes ont été tracées. La plupart des points obtenus pour un gaz déterminé se placent sur une droite dont il est facile de déterminer l'inclinaison, et l'inclinaison est différente pour chaque gaz.

Pour tous les gaz, les points ne s'écartent d'une droite que lorsque la pression est tombée à une très faible proportion de sa valeur initiale. Cet écart ne paraît pas être dû à un changement dans la loi d'écoulement; il semble plutôt résulter principalement de la présence d'impuretés contenues dans le gaz. Lorsque la presque totalité du gaz (99 pour 100) est écoulée, toutes les impuretés ayant une densité plus grande que celle du gaz examiné se sont accumulées dans le résidu, le gaz qui s'écoule n'est plus aussi pur que primitivement, et la loi d'écoulement peut être ainsi modifiée. D'ailleurs, à ce moment, la pression est très petite, de l'ordre de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{3}{1000}$ de millimètre de mercure, les mesures sont

naturellement beaucoup moins précises; de plus, la pression de l'autre côté de l'orifice n'est plus absolument négligeable vis-à-vis de la pression du gaz contenu dans l'appareil-jauge.

J'ai pu me rendre compte que l'effet principal paraît devoir être attribué aux impuretés des gaz, car lorsque la pression initiale du gaz est très faible, de l'ordre du $\frac{1}{100}$ de millimètre de mercure, on obtient un écoulement suivant la loi normale jusqu'à une pression beaucoup plus faible que lorsque la pression initiale du gaz est grande, les gaz étrangers plus lourds étant en moins grande quantité. Parmi les impuretés qui peuvent accompagner le gaz, il est probable que les vapeurs émises par la graisse des robinets sont importantes.

Dans le Tableau ci-dessous, se trouvent les coefficients angulaires des droites logarithmiques relatives à différents gaz, et le produit du carré de chaque coefficient par le poids moléculaire M :

	Pentes k .	Carrés des pentes k^2 .	Produits Mk^2 .
O ² (oxygène).....	0,127	0,01612	0,516
CO ² (gaz carbonique)...	0,107	0,01150	0,506
SO ² (gaz sulfureux).....	0,113	0,01277	0,511
A (argon).....	0,090	0,00810	0,518

Ces gaz comprennent : un élément diatomique, l'oxygène ; un élément monatomique, l'argon, et des gaz à molécules complexes. On voit que le produit de la densité par le carré du coefficient caractérisant la vitesse d'écoulement, est le même pour tous.

Ce résultat montre que dans les conditions de l'expérience, l'écoulement d'un gaz ne dépend pas du rapport des chaleurs spécifiques. Il montre aussi que la méthode peut être employée pour la détermination des densités des gaz. Je ne l'ai établie que dans le but de déterminer la densité des émanations radioactives, mais elle pourrait

être perfectionnée davantage et rendue plus précise si l'on voulait l'utiliser seulement pour les densités des gaz ou des vapeurs. Elle présente certains avantages

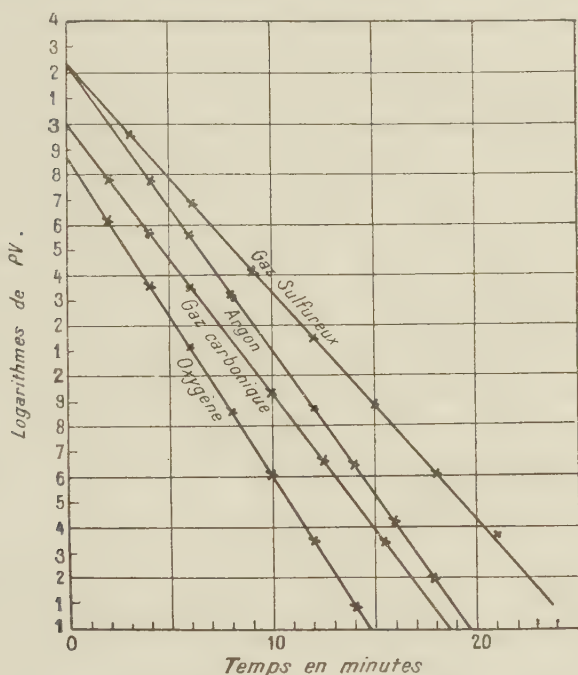


Fig. 17.

qui peuvent être très importants dans certains cas; en premier lieu, elle n'exige qu'une quantité de gaz extrêmement minime, une expérience peut être faite dans des conditions déjà assez bonnes avec environ 1 mm^3 de gaz à la pression atmosphérique; de plus, dans certains cas, on peut déterminer la densité du gaz ou de la vapeur même lorsque ce gaz n'est pas à l'état pur. En effet pour observer la loi d'écoulement et déterminer le coefficient caractéristique, il n'est pas nécessaire de mesurer

la pression du gaz, il suffit d'observer un caractère permettant de déterminer, d'une manière relative, la concentration du gaz ou de la vapeur. Enfin, on mesure la densité dans les conditions les plus théoriques, à une pression si petite que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits.

Il était très intéressant d'étudier l'écoulement d'un mélange gazeux dans les mêmes conditions. J'ai effectué des expériences principalement à l'aide du mélange $\text{SO}_2 + \text{O}_2$, mélange à volumes égaux de gaz sulfureux et d'oxygène. Le gaz sulfureux a une densité double de celle de l'oxygène et sa vitesse d'écoulement est notablement différente de celle de l'oxygène.

La loi d'écoulement doit être très différente suivant que le mélange gazeux s'écoule comme un fluide homogène, ou que chaque gaz s'écoule comme s'il était seul.

Dans le premier cas, la variation de la pression doit se faire suivant la loi simple

$$p = p_0 e^{-\mu t},$$

μ étant le coefficient correspondant à la densité du mélange, densité intermédiaire entre celle de l'oxygène et celle du gaz sulfureux; si l'on porte en abscisses les temps et en ordonnées les logarithmes des pressions, on doit obtenir une droite comme pour un gaz pur.

Dans le second cas, la variation de la pression partielle de chaque gaz se fera suivant une loi exponentielle :

$$p' = p'_0 e^{-\mu' t}$$

pour l'oxygène et

$$p'' = p''_0 e^{-\mu'' t}$$

pour le gaz sulfureux, μ' et μ'' étant les coefficients correspondants aux densités des deux gaz; la variation de la

pression totale du gaz se fera suivant la loi

$$p = p' + p'' = p_0 \left(\frac{a}{1+a} e^{-\mu' t} + \frac{1}{a+1} e^{-\mu'' t} \right).$$

a étant le rapport des pressions initiales $\frac{p'_0}{p''_0}$.

La loi n'est plus représentée par une exponentielle simple et, si l'on porte les logarithmes des pressions en ordonnées, on n'obtiendra plus une droite, mais une courbe.

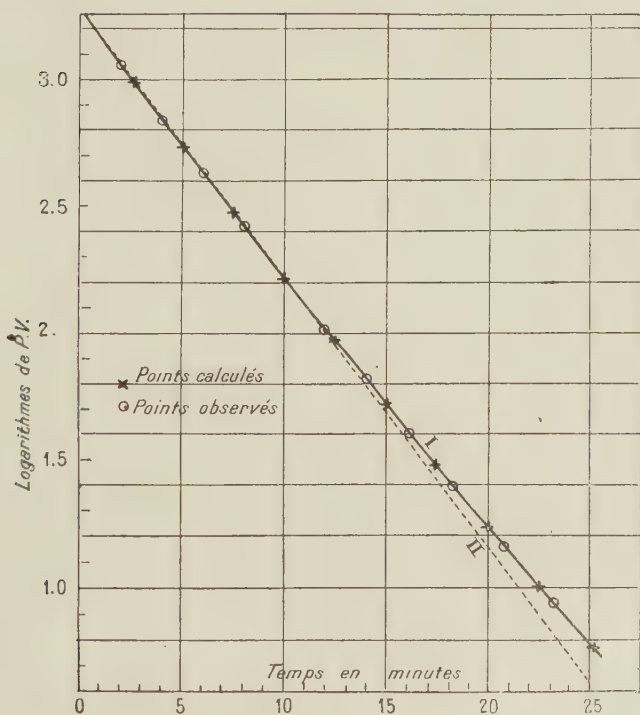


Fig. 18.

Les résultats des expériences avec le mélange $\text{SO}^2 + \text{O}^2$ sont représentés dans la figure 18. La courbe en trait plein représente la variation du logarithme de la pression

en fonction du temps; on voit que les points expérimentaux qui sont marqués par des petits cercles ne se placent pas sur une droite, mais sur une courbe. Les croix représentent les points calculés d'après la loi

$$\log p = \log (e^{-\mu' t} + e^{-\mu'' t}) + \log \frac{P_0}{2};$$

ces points viennent se placer tout à fait sur la courbe expérimentale. La droite logarithmique qui représente l'écoulement suivant une exponentielle simple a été représentée en pointillé. On peut ainsi se rendre compte, malgré le peu d'écart qui existe entre la courbe en trait plein et la droite pointillée, que la loi expérimentale d'écoulement est bien représentée par une somme d'exponentielles, et non par une exponentielle simple. Les écarts entre les courbes des pressions sont plus grands que dans ces courbes logarithmiques. L'écoulement de chaque gaz contenu dans un mélange se fait donc comme si ce gaz était seul.

L'écoulement d'un gaz à basse pression à travers un petit orifice en paroi mince, diffère ainsi de l'écoulement du gaz à forte pression par deux points principaux : 1° La vitesse d'écoulement dépend seulement de la densité du gaz, et n'est pas influencé par le fait que le gaz est monoatomique ou diatomique; 2° l'écoulement d'un mélange gazeux ne s'effectue pas comme celui d'un fluide homogène, mais chaque gaz se comporte comme s'il était seul. Ce dernier point sera d'ailleurs confirmé d'une manière particulièrement frappante par les expériences sur l'émanation du radium.

On peut se rendre compte facilement que le phénomène d'écoulement du gaz à basse pression doit être tout à fait différent de celui du gaz à forte pression. Dans ce dernier cas, les molécules gazeuses sont extrêmement rapprochées les unes des autres; il s'écoule par le petit orifice un filet de gaz qui peut être considéré comme parfaitement homo-

gène; on peut alors ne pas faire intervenir la structure moléculaire du gaz et l'assimiler à un fluide continu élastique qui subit une détente déterminée et dont la force d'expansion détermine un mouvement d'ensemble à travers le petit orifice.

Lorsque la pression est très faible, de l'ordre du $\frac{1}{100}$ de millimètre, les molécules sont très écartées les unes des autres, le libre parcours moyen entre deux chocs est beaucoup plus grand que le diamètre du trou, les chocs contre les parois sont plus nombreux que les chocs mutuels entre les molécules et l'écoulement du gaz placé dans le voisinage de l'orifice, ne peut être envisagé comme produit par la poussée des couches gazeuses adjacentes qui ne trouve pas de contre-partie du côté du récipient vide, mais plutôt comme le résultat du passage individuel de chaque molécule à travers le trou, lorsque sa vitesse prend une direction favorable.

Chaque molécule se comporte alors comme si elle était seule dans tout le volume du récipient. Le nombre des molécules qui passent à travers l'orifice, dépend seulement de l'agitation des molécules, qui rend plus ou moins probable leur passage à travers l'orifice.

Dans cette manière de voir, le nombre des molécules qui traversent l'orifice par unité de temps est égal à celui des molécules qui rencontrent la paroi pendant le même temps sur une surface égale à la section de l'orifice. On peut, avec cette hypothèse, déterminer la loi d'écoulement du gaz, lorsque la pression de l'autre côté de l'orifice reste nulle. Lorsque cette pression n'est pas nulle, le passage du gaz a lieu dans les deux sens et la quantité de gaz écoulé est donnée par la différence entre les nombres des molécules qui passent dans chacun des deux sens. Ce phénomène doit avoir un caractère particulier permettant de le distinguer de l'écoulement des gaz à forte pression.

Supposons que la pression soit nulle de l'autre côté de l'orifice, et soit n le nombre des molécules qui frappent par seconde l'unité de section de la paroi; le nombre des molécules qui passent par un orifice de section s pendant l'intervalle de temps dt sera $ns dt$, et la variation du nombre des molécules contenues dans un récipient de volume V sera

$$V dN = - ns dt,$$

N étant le nombre de molécules contenues dans 1 cm^3 . Le nombre n peut être calculé de plusieurs manières différentes. Voici une méthode particulièrement simple, que je n'ai pas encore vu indiquée, et qui conduit rapidement au résultat connu.

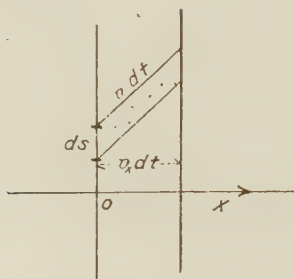


Fig. 19.

Soit un élément ds de surface de la paroi (fig. 19). Toutes les molécules de vitesse $\bar{v}$, qui viennent frapper l'élément ds pendant l'intervalle de temps dt , sont contenues, au début de cet intervalle, dans le petit cylindre oblique ayant pour base ds , pour longueur $v dt$ et pour hauteur $v_x dt$, v_x étant la composante de la vitesse, normale à la paroi. Soit $\Delta_1 N$ le nombre des molécules ayant la vitesse $\bar{v}$ contenues par centimètre cube, et $\Delta_1 n$ le nombre de ces molécules qui frappent l'élément ds pendant l'intervalle de temps dt ; on a

$$\Delta_1 n = \Delta_1 N \cdot v_x \cdot dt \cdot ds;$$

on aura de même pour les molécules de vitesse $\overline{v}$,

$$\Delta_2 n = \Delta_2 N \cdot v'_x \cdot dt \cdot ds, \quad \text{etc.},$$

et la somme des $\Delta_1 n$ sera

$$n \, ds \, dt = ds \cdot dt \cdot \Sigma \Delta N \cdot v_x,$$

$$n = \Sigma \Delta N \cdot v_x,$$

Les molécules qui peuvent atteindre la paroi considérée, sont celles dont le vecteur vitesse se dirige vers cette paroi; celles dont le vecteur s'éloigne de cette paroi ne peuvent pas l'atteindre. Dans 1 cm³ de gaz contenant N molécules, il est évident que, par raison de symétrie, il y en a seulement $\frac{N}{2}$ dont le vecteur vitesse se dirige vers la paroi considérée; la somme $\Sigma \Delta N v_x$ est donc relative à $\frac{N}{2}$ molécules. Si Ω_x est la moyenne des projections des vitesses considérées sur l'axe des x (toutes ces projections ont même signe)

$$\Sigma \Delta N v_x = \frac{N}{2} \Omega_x, \quad n = \frac{N}{2} \Omega_x.$$

Or il est facile de montrer que $\Omega_x = \frac{\Omega}{2}$ (¹), Ω étant la vitesse moyenne des molécules, on a donc

$$n = \frac{N \Omega}{4},$$

ce qui est la formule connue.

Ce mode de raisonnement peut être facilement généra-

(¹) Considérons d'abord toutes les vitesses ayant même valeur absolue v et dirigées vers la paroi, et portons, à partir d'un point O, tous les vecteurs représentant ces vitesses; les vecteurs sont répartis uniformément sur une demi-sphère de rayon v ; soit a le nombre des vecteurs qui aboutissent sur une surface de la sphère égale à l'unité, la somme des

lisé et appliqué à différents problèmes de théorie cinétique.

On a

$$V dN = -ns dt = -\frac{N\Omega}{4} s dt,$$

$$\frac{dN}{N} = -\frac{\Omega}{4V} s dt;$$

comme à chaque température la pression est proportionnelle au nombre des molécules contenues dans 1 cm³

$$\frac{dp}{p} = \frac{dN}{N} = -\frac{\Omega}{4V} s dt, \quad p = p_0 e^{-\frac{\Omega s}{4V} t}$$

ou

$$\log p = \log p_0 - \frac{\Omega s}{4V} t \log e.$$

Cette formule représente bien la loi obtenue par l'expérience. Dans un mélange gazeux, la variation de la pression partielle de chaque gaz suivra la même loi, et l'on aboutira, pour la variation de la pression du mé-

projections sur l'axe de la demi-sphère, des vecteurs qui font un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ avec cet axe, est égale à

$$a \cdot 2\pi v \sin \theta \times v d\theta \cdot v \cos \theta;$$

la somme totale des projections sera

$$2\pi a v^3 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta;$$

le nombre des vecteurs est $2\pi a v^2$, la moyenne des projections sera

$$v \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{v}{2};$$

on déduit immédiatement de ce résultat que si Ω est la vitesse moyenne de toutes les molécules, $\frac{\Omega}{2}$ est la moyenne des projections de même signe sur un même axe.

lange, à une somme de deux exponentielles comme cela a été constaté. Pour chaque gaz, le coefficient $\frac{\Omega}{4V}$ caractérise la vitesse d'écoulement; comme Ω la vitesse moyenne des molécules est en raison inverse de la racine carrée de la densité du gaz, le coefficient devra varier de la même manière avec la nature du gaz. Le rapport des coefficients angulaires des droites logarithmiques relatives à deux gaz, est donc égal au rapport inverse des racines carrées de leurs densités.

La valeur absolue du coefficient $\frac{\Omega s}{4V} \log e$ est déterminée par les expériences d'écoulement; il est facile d'en déduire Ω la vitesse moyenne des molécules, si nous connaissons s et V .

Il faut remarquer que, dans l'établissement de la formule d'écoulement, nous n'avons pas eu besoin de faire intervenir une loi particulière de répartition des vitesses des molécules. On sait aussi que pour établir la formule fondamentale des gaz parfaits,

$$p = \frac{1}{3} \sigma U^2 = RT,$$

dans laquelle U^2 est le carré moyen des vitesses, il n'est pas nécessaire non plus de faire intervenir une loi particulière de répartition des vitesses. Nous pouvons donc déterminer d'une manière indépendante U et Ω . Le rapport entre ces deux quantités dépend essentiellement de la loi de répartition; si l'on adopte la loi de Maxwell, on est conduit à la relation

$$U = \Omega \sqrt{\frac{3\pi}{8}}.$$

La détermination expérimentale du rapport $\frac{U}{\Omega}$ par l'écoulement à basse pression, permet donc de vérifier l'exactitude de la loi de répartition des vitesses. La seule

quantité qui soit difficile à déterminer pour tirer Ω du coefficient $\frac{\Omega s}{4V}$ est s la section du trou percé en paroi mince. Dans mes expériences, le trou fut percé à l'aide d'une pointe d'acier très fine dans une feuille de platine de $\frac{1}{100}$ de millimètre d'épaisseur. Il était très petit et il n'était pas possible de déterminer ses dimensions, même d'une manière approximative, car les bords étaient recourbés.

Le but principal de mes expériences était de déterminer le poids atomique de l'émanation, aussi n'ai-je pas prolongé mon étude préalable des lois de l'écoulement à basse pression qui a d'ailleurs été faite, à peu près à la même époque, par M. Knudsen sans que j'aie eu à ce moment connaissance de ses expériences. Les raisonnements qui ont été utilisés par M. Knudsen sont différents de ceux que je viens d'exposer et la comparaison de U et Ω ne paraît pas avoir été faite d'après les idées exposées ci-dessus.

Pour obtenir la loi d'écoulement de l'émanation du radium, j'ai utilisé le même appareil. L'émanation n'a pas été complètement purifiée, mais elle a été débarrassée de la plus grande partie des gaz qui l'accompagnent, de manière que la pression totale des gaz introduits dans l'appareil-jauge était seulement de quelques millièmes de millimètre de mercure. La purification fut faite dans un appareil qui était directement en communication avec la jauge. Les gaz ayant séjourné au-dessus d'une solution contenant une quantité assez importante de chlorure de radium, furent introduits dans le flacon F (*fig. 16*), portant à sa partie supérieure un entonnoir à robinet contenant du mercure. Le flacon contenait des fragments de potasse fraîchement fondue et un tube à anhydride phosphorique; on y laissait séjourner les gaz pendant au moins 12 heures.

Le flacon F communique avec le tube capillaire P qui peut être plongé dans la limaille de cuivre, baignée d'air liquide. On fait écouler lentement le gaz contenu dans le flacon, à travers ce tube refroidi, en laissant tomber goutte à goutte le mercure de l'entonnoir. Pour faciliter la condensation de l'émanation, on peut placer dans le tube refroidi un fil métallique sur lequel, d'après les expériences de Laborde, la condensation paraît s'effectuer plus complètement.

Lorsque tout le gaz contenu dans le flacon s'est écoulé par le tube en U plongé dans l'air liquide, on fait une première fois le vide sur l'émanation condensée, puis on enlève l'air liquide, on laisse monter peu à peu la température de la limaille de cuivre, et l'on fait passer dans l'appareil-jauge la portion dégagée entre -140° et -175° .

Il est facile de se rendre compte, en mesurant la pression du gaz à l'aide de la jauge, que l'émanation est loin d'être pure; cependant différentes expériences furent faites avec des proportions de gaz étrangers très variables, et les résultats furent toujours les mêmes.

La concentration de l'émanation était déterminée, en valeur relative, par l'intensité du courant d'ionisation produit par les rayons pénétrants, dans un condensateur de forme convenable. Ce condensateur était cylindrique, il était constitué par une boîte fermée, reliée à la batterie d'accumulateurs, à l'intérieur de laquelle se trouvait une lame métallique de forme cylindrique, supportée par une tige isolée en communication avec l'électromètre. Un anneau de garde assurait le bon isolement de cette tige. La boîte était traversée dans son axe par un tube métallique à l'intérieur duquel on pouvait placer le réservoir-jauge servant à l'expérience d'écoulement (voir *fig. 16*). A l'extérieur du condensateur, on avait disposé une enceinte formée de lames

de plomb pour éviter le rayonnement qui pouvait provenir de l'émanation contenue dans les autres parties de l'appareil. Le courant d'ionisation produit dans le condensateur par l'action des rayons pénétrants, fut déterminé par la méthode du quartz piézoélectrique.

Dans chaque série d'expériences, on commence par mesurer, à un instant déterminé, l'intensité du rayonnement pénétrant émis par le réservoir-jauge, l'équilibre radioactif étant établi entre les constituants de l'activité induite et l'émanation; puis, le vide complet ayant été fait préalablement dans le grand ballon, on ouvre le robinet R_1 placé au-dessous du petit orifice, le mercure étant au niveau a , et on laisse s'écouler l'émanation et les gaz qui l'accompagnent pendant un temps bien déterminé (5 à 7 minutes). On ferme ensuite le robinet et l'on fait monter le mercure à un niveau un peu supérieur de manière à éviter le contact de l'émanation avec la graisse du robinet, puis on attend pendant au moins 4 heures pour que s'établisse l'équilibre radioactif; on effectue ensuite une mesure de rayonnement en notant encore l'heure exacte à laquelle est effectuée la mesure.

Pendant l'établissement de l'équilibre radioactif, on élimine complètement l'émanation du gros ballon par plusieurs lavages successifs à l'oxygène, et le vide complet est fait de nouveau. Après la mesure du rayonnement, on ouvre de nouveau le robinet R_1 pendant un temps déterminé, on laisse s'établir l'équilibre radioactif, on effectue une nouvelle mesure de rayonnement, et ainsi de suite.

Pendant cette série d'opérations, la concentration de l'émanation dans le réservoir-jauge ne diminue pas seulement à cause de son passage à travers le petit orifice, mais aussi par suite de la destruction spontanée. Comme on connaît très exactement la loi de décroissance de l'émanation, il est facile d'en tenir compte. Il suffit pour

cela de multiplier chaque mesure par le facteur $e^{\lambda T}$, λ étant la constante de l'émanation, et T le temps écoulé entre la mesure et un instant déterminé, choisi d'une manière arbitraire comme temps initial. Toutes les mesures sont ainsi ramenées à ce qu'elles auraient été si elles avaient été faites en même temps, ou si l'émanation n'avait pas subi de destruction spontanée.

Les nombres ainsi obtenus donnent la concentration de l'émanation restante après des durées d'écoulement déterminées. On peut, comme précédemment, faire une courbe de ces résultats, en portant en ordonnées les logarithmes des courants mesurés, et en abscisses, les durées d'écoulement. Dans chaque série d'expérience, on a obtenu ainsi une droite de même inclinaison lorsqu'on ne changeait en rien l'appareil et la grandeur de l'orifice. Ce résultat vient confirmer, d'une manière particulièrement démonstrative, l'hypothèse qui avait été faite, et en partie vérifiée, que le passage de chaque gaz contenu dans un mélange à travers le petit orifice, s'effectue comme s'il était seul, car, dans ces différentes expériences, la proportion des gaz étrangers de natures diverses qui accompagnaient l'émanation était très variable. J'ai mesuré à diverses reprises la pression totale des gaz et j'ai constaté que la proportion d'émanation dans les gaz a varié entre environ $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{10000}$.

Les résultats obtenus pour une série d'expériences, sont indiqués dans le Tableau ci-dessous, et sont représentés par la courbe (*fig. 20*).

Dates des mesures.	Mesures de rayonnement en grammes-seconde du quartz piézoélectrique.	Mesures ramenées au 16 juin 0 ^h .	Durées totales d'écoulement en minutes.	Logarithmes des intensités de rayonnement.
16 juin 11 ^h ...	733,7	797	0	2,9015
16 » 19...	231,0	266,2	10	2,4252
17 » 9.45 ^m	106,4	137,1	16	2,1370
18 » 10....	42,4	65,6	22	1,8169
18 » 18....	21,4	35,1	28	1,5453
19 » 10.15.	10,6	19,56	34	1,2914
20 » 16.45.	4,81	11,16	39	1,0477
21 » 11....	2,43	6,50	44	0,8129

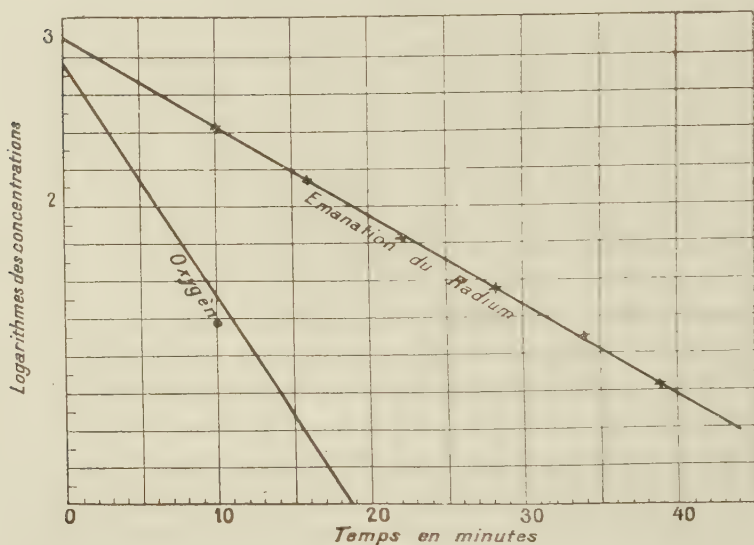


Fig. 20.

L'inclinaison de la droite est 0,0484. Si l'on compare cette inclinaison à celle de l'oxygène (0,127), on trouve que le rapport entre leur densité est 6,9, ce qui conduit au nombre 221 pour le poids atomique, en supposant que l'émanation est un gaz monoatomique, avec un écart possible d'environ 2 pour 100.

Comme on le voit, ce résultat est tout à fait en accord avec le nombre qui avait été supposé d'après les recherches sur la nature des transformations radioactives de la série du radium. Il est venu apporter une confirmation importante à l'exactitude des théories de ces transformations, a permis de classer définitivement l'émanation du radium comme élément chimique et de lui assigner une place déterminée dans la classification des éléments ⁽¹⁾.

J'ai pensé utiliser la même méthode pour déterminer la valeur du poids atomique des autres émanations : des expériences sur l'émanation du thorium ont été faites, d'après mes indications, par Miss Leslie au laboratoire de M^{me} Curie, et d'autres ont été entreprises récemment dans le même laboratoire sur l'émanation de l'actinium.

Les émanations du thorium et de l'actinium se détruisent si rapidement (décroissance de moitié en moins d'une minute pour l'émanation du thorium, et de moitié en 4 secondes environ pour l'émanation de l'actinium), qu'il n'est pas possible de les séparer et de les conserver un temps suffisant pour les introduire dans un appareil à écoulement; la destruction spontanée est déjà beau-

(¹) Peu de temps après la publication de ces résultats, M. Ramsay et Gray, ont publié leur travail sur la détermination de la densité de l'émanation par pesée d'un volume déterminé d'émanation, purifiée aussi bien que possible, à l'aide d'une balance spéciale dont le principe est dû à M. Steele. Le résultat publié par les savants anglais est tout à fait d'accord avec celui que j'avais déjà obtenu, mais leur méthode, dans laquelle il faut peser avec exactitude des quantités de gaz de l'ordre de $\frac{1}{1000}$ de milligrammes, paraît être extrêmement délicate. Elle exige, pour être exacte, que l'émanation soit absolument pure, et certaines causes d'erreurs provenant en particulier de la chaleur dégagée par l'émanation, paraissent *à priori* bien difficiles à éliminer complètement. Cependant, la technique utilisée est nouvelle et tout à fait spéciale, et on ne peut guère juger de sa valeur réelle lorsqu'on ne l'a pas expérimentée soi-même.

coup trop rapide pour que l'on en puisse observer directement la loi avec exactitude, et l'influence du passage de l'émanation à travers un petit orifice sur la disparition de l'émanation, ne pourrait être déterminée que d'une manière grossière.

Aussi ai-je modifié la méthode de manière lui à donner une précision suffisante aux mesures. L'émanation n'est plus séparée de la substance qui la produit; on place dans l'appareil-jauge une source d'émanation ayant un débit constant (dans le cas de l'émanation du thorium, Miss Leslie a utilisé une préparation de mésothorium), on détermine la concentration de l'émanation lorsque l'équilibre est établi, le petit orifice étant fermé, puis on établit la communication avec le petit orifice et l'on cherche la concentration de l'émanation lorsqu'un nouvel état d'équilibre est établi. La comparaison des deux concentrations permet de déduire la vitesse d'écoulement de l'émanation par le petit orifice. Toutes ces opérations sont faites à une pression aussi petite que possible, et la vitesse d'écoulement de l'émanation est comparée à celle d'un gaz connu, placé dans les mêmes conditions. Le dispositif utilisé est représenté dans la figure 21. La substance dégageant l'émanation est placée dans un petit vase fixé à l'extrémité du tube manométrique de la jauge.

La concentration de l'émanation n'ayant pu être déterminée par l'intensité du rayonnement pénétrant émis par l'activité induite sur les parois du réservoir-jauge, car on ne disposait pas d'une préparation suffisamment active, on mesurait l'ionisation produite par la totalité des rayons émis par le dépôt d'activité induite produite par l'émanation. On plaçait à cet effet, à l'intérieur du réservoir-jauge, un tube métallique T ayant un diamètre très peu inférieur à celui de la jauge. Ce tube s'activait sous l'influence de l'émanation et, pour la mesure, on le retirait de la jauge, et l'on fixait à l'une de ses extrémités un bouchon

isolé supportant un anneau de garde et une tige métallique qui se plaçait dans l'axe du tube activé. Cette tige était reliée à l'électromètre et le tube à une batterie

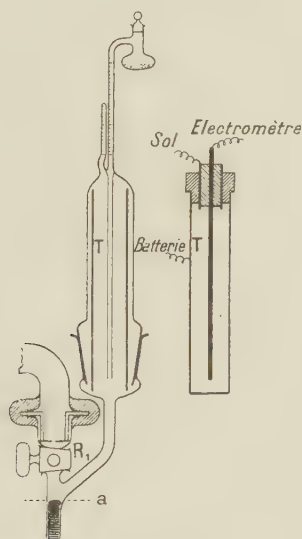


Fig. 21.

d'accumulateur; le courant d'ionisation produit dans l'air à la pression ordinaire à l'intérieur du tube par les rayons émis sur les parois des tubes, était mesuré par la méthode du quartz piézoélectrique ou à l'aide d'un électroscope. Afin de pouvoir placer et retirer le tube du réservoir-jauge, celui-ci portait un rodage suffisamment large à la partie inférieure et venait se fixer sur le tube communiquant avec le robinet R_1 permettant d'intercepter ou d'établir la communication avec le petit orifice. Le reste de l'appareil était identique à celui employé pour l'émanation du radium. Au-dessus du petit orifice, se trouvait un tube très large pouvant communiquer avec un ballon de plusieurs litres de capacité et avec une pompe Gaede. Au-dessous du robinet R_1 se trouvait le

tube permettant l'arrivée du mercure pour les mesures de pression des gaz à la jauge.

Avec ce dispositif, pour déterminer le coefficient caractérisant la vitesse de l'écoulement de l'émanation, il suffit de comparer l'activité induite, prise par le tube activé lorsque l'appareil est fermé, et l'activité prise dans les mêmes conditions, lorsque la communication avec le gros ballon vide est établie par l'intermédiaire du petit orifice. L'activité du tube dans chaque cas est proportionnelle à la concentration de l'émanation, mais l'équilibre radioactif n'est établi qu'après au moins 2 jours à cause de la décroissance très lente du thorium B (diminution de moitié en 11 heures).

Si λ est la constante de l'émanation du thorium et si la substance active produit un débit constant a d'émanation, la loi d'accumulation de celle-ci en vase fermé est donnée par la formule

$$q = \frac{a}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t})$$

et la concentration limite q_{∞}

$$q_{\infty} = \frac{a}{\lambda}.$$

Lorsque le petit orifice est ouvert, on peut admettre que la perte d'émanation est proportionnelle à chaque instant à sa concentration, si μ est le coefficient caractérisant la vitesse de l'écoulement, la loi d'accumulation sera donc

$$dq = a dt - \lambda q dt - \mu q dt,$$

d'où

$$q' = \frac{a}{\lambda + \mu} (1 - e^{-(\lambda + \mu)t}),$$

et la concentration limite est

$$q'_{\infty} = \frac{a}{\lambda + \mu},$$

d'où l'on tire

$$\mu = \frac{(q_{\infty} - q'_{\infty})\lambda}{q'_{\infty}}.$$

Pour comparer ce coefficient au coefficient angulaire de la droite obtenue avec un gaz connu, en portant en ordonnée les logarithmes ordinaires des pressions en fonction du temps, il suffit de le multiplier par $\log e$.

La difficulté, dans ces expériences, a été d'obtenir un dégagement régulier de l'émanation par la substance active. Il semble que le dégagement de l'émanation soit fortement influencée par des variations très faibles dans l'état de la substance active (dessiccation, finesse des grains, etc.), sans d'ailleurs qu'il y ait lieu de penser que la production de l'émanation n'est pas toujours la même. Un dégagement constant n'a pu être obtenu qu'après avoir laissé pendant très longtemps la substance dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Les expériences de Miss Leslie ont conduit à admettre que le poids atomique de l'émanation du thorium est dans le voisinage de 200, en supposant que cette émanation est monatomique, mais la précision des expériences n'a pas été très grande. Ce nombre est d'ailleurs assez conforme à ce que l'on pouvait supposer, d'après la nature des transformations de la série du thorium.

Les expériences avec l'émanation de l'actinium ne sont pas encore terminées; la destruction spontanée extrêmement rapide de l'émanation oblige à faire de nouvelles modifications dans le dispositif expérimental, mais je pense qu'on obtiendra des résultats suffisamment précis.

CHAPITRE VI.

Recherches sur le dépôt de la radioactivité induite
du radium (1).

Le phénomène de radioactivité induite a été découvert par P. Curie et M^{me} Curie. Il constitue le premier exemple, qui ait été observé, d'une radioactivité essentiellement temporaire à décroissance très rapide; sa découverte, bientôt suivie de celle de l'émanation du thorium par Rutherford, a eu une très grande influence sur le développement des recherches en Radioactivité et des théories actuellement adoptées.

On sait aujourd'hui que le phénomène de radioactivité induite, qui consiste dans le développement d'une radioactivité sur les objets placés dans le voisinage d'un sel de radium, de thorium ou d'actinium, est dû au dépôt de substances radioactives à destruction spontanée très rapide.

Nous avons montré, P. Curie et moi, que le phénomène a lieu par l'intermédiaire du gaz qui est en contact avec le sel actif ou sa solution, et nous avons déterminé les conditions de sa production. Le dépôt de radioactivité induite est due à l'émanation dégagée par la substance active et ses constituants résultent de la transformation spontanée de l'émanation.

Les premières recherches sur le phénomène ont mis en évidence deux faits très importants, qui doivent être pris en considération dans les théories du mécanisme du dépôt de l'activité induite.

1^o L'intensité de la radioactivité induite, déposée sur une lame plongée dans l'émanation, ne dépend pas seulement de la concentration de cette émanation; elle dépend aussi de l'épaisseur de la couche de gaz chargé d'émana-

(1) *Le Radium*, 1909.

tion qui se trouve devant la lame, l'intensité de l'activité induite est d'autant plus grande que cette épaisseur est plus grande ⁽¹⁾.

2° L'intensité de l'activité induite est influencée par l'action d'un champ électrique; les lames chargées négativement reçoivent un dépôt plus important de radioactivité induite que les lames chargées positivement ⁽²⁾.

Je me suis proposé, dans ce travail, d'étudier la manière dont se dépose l'activité induite sur des lames métalliques en l'absence de champ électrique.

Étant données les théories actuelles des transformations radioactives, on peut imaginer assez facilement de quelle manière le dépôt de la radioactivité induite, peut se produire.

Nous savons que l'émanation du radium est un gaz qui, à la température ordinaire, n'est pas sensiblement absorbé par les parois métalliques. Ce gaz se détruit en produisant le radium A qui se dépose sur les parois solides et n'est alors volatil qu'aux températures élevées. Au radium A succèdent le radium B et le radium C, qui se déposent également sur les parois solides et ne se volatilisent aussi qu'à de très hautes températures.

Les transformations de l'émanation en radium A et du radium A en radium B, se font avec départ d'une particule α . Au moment de la transformation, la particule α est lancée avec une grande vitesse qui lui permet de parcourir un espace assez grand dans l'air; les particules de radium A et de radium B sont également lancées avec une vitesse assez grande et elles peuvent avoir un certain parcours dans l'air. Par suite de cette projection, les particules radioactives placées à une certaine distance d'une lame peuvent ainsi l'atteindre et s'y fixer. D'autre part, les particules qui n'arrivent pas jusqu'à la lame par la

(¹) CURIE et DEBIERNE, *C. R. Acad. Sc.*, 1901.

(²) RUTHERFORD, *Phil. Mag.*, 1900.

projection initiale, peuvent cependant l'atteindre à la suite d'une diffusion. Si la lame se comporte vis-à-vis des particules actives comme un corps absorbant, leur concentration dans le gaz est nulle contre la lame et il s'établit un courant de diffusion vers celle-ci.

Ces phénomènes de projection et de diffusion ont pour effet de permettre à des particules placées à une certaine distance de la lame, de l'atteindre et d'y être absorbées. Le nombre des particules absorbées ne dépendra donc pas seulement de la concentration de l'émanation et de celle des particules actives, mais dépendra aussi de l'épaisseur de la couche de gaz placée devant la lame. Si dans un gaz chargé d'émanation, on a une série de lames disposées parallèlement à des distances différentes, la quantité d'activité induite recueillie sur les lames devra dépendre de la distance qui les sépare; les lames les plus écartées devront être les plus actives. C'est ce qui a déjà été constaté expérimentalement (Curie et Debiérne).

On peut chercher à déterminer la loi suivant laquelle doit varier l'activité induite sur une lame, lorsqu'on fait varier l'épaisseur de la couche de gaz chargée d'émanation, est placée devant elle. J'examinerai d'abord le cas où l'on suppose que le phénomène de projection se produit seul, puis celui où le phénomène de diffusion se produit seul. Je puis ajouter que le second phénomène est de beaucoup le plus important dans les conditions ordinaires, à la pression atmosphérique.

Pour simplifier les calculs je considérerai seulement le dépôt du radium A. Je supposerai qu'au moment de sa formation, qui a lieu avec départ d'une particule α , le radium A est projeté avec une vitesse telle qu'il a un parcours déterminé dans l'air comme la particule α ⁽¹⁾.

(¹) Comme on le verra plus loin, ce parcours dans l'air à la pression atmosphérique est très petit, mais à une basse pression il peut atteindre une valeur assez grande.

Soient deux lames parallèles indéfinies MN (*fig. 22*) plongées dans l'émanation de concentration uniforme. Cherchons quel est le nombre des particules A qui atteindront par projections, dans un intervalle de temps déterminé, un élément ds de la surface de la lame N. Si le parcours du radium A est l , tous les atomes d'émanation qui peuvent

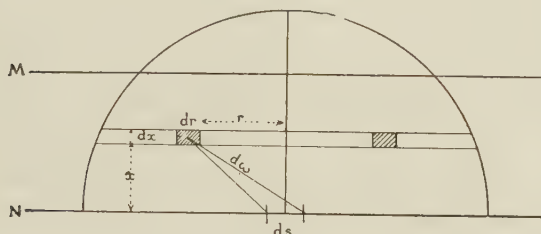


Fig. 22.

envoyer du radium A sur l'élément de surface considéré, sont situés à l'intérieur d'une sphère de rayon l ayant ds pour centre. Le nombre de particules A envoyées sur ds par un élément de volume $d\nu$ sera proportionnel au volume $d\nu$, à la concentration n de l'émanation, à l'angle solide $d\omega$ sous lequel on voit l'élément ds des différents points de l'élément $d\nu$, et à un coefficient k déterminé par la loi de destruction de l'émanation. Dans une tranche d'épaisseur dx , située à une distance x de la lame à l'intérieur de la sphère, considérons une couronne de rayon r , de largeur dr et d'épaisseur dx . Le volume de cette couronne sera $2 \pi r dr dx$ et de tous les points situés à l'intérieur de la couronne on verra l'élément ds sous le même angle $d\omega$

$$d\omega = \frac{x ds}{(r^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Le nombre de particules A envoyées par seconde de la

couronne considérée à l'élément ds est

$$\frac{2\pi knx r dr ds dx}{(r^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Le nombre de particules envoyées par toute la tranche d'épaisseur dx est

$$2\pi knx ds dx \int_0^{\sqrt{l^2 - x^2}} \frac{r dr}{(r^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}} = 2\pi knx ds dx \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{l} \right)$$

et pour toutes les particules reçues lorsque les deux lames sont à une distance a on a

$$2\pi kn ds \int_0^a \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{l} \right) x dx = 2\pi kn ds \left(a - \frac{a^2}{2l} \right),$$

$2\pi kn \left(a - \frac{a^2}{2l} \right)$ représente le nombre de particules A envoyées par seconde sur l'unité de surface de lame, pour un écartement a entre deux lames parallèles indéfinies.

La quantité de radium A qui existe sur la lame est toujours proportionnelle à la quantité reçue par seconde.

L'activité induite sur une lame par projection sera donc donnée par l'équation

$$I = k'n \left(a - \frac{a^2}{2l} \right).$$

Dans cette équation, k' est un coefficient qui dépend de la surface de la lame et du temps d'exposition, n représente la concentration de l'émanation, a l'épaisseur de la couche d'émanation placée devant la lame, l le parcours de la particule A.

La courbe qui donne la variation de l'activité des lames en fonction de la distance a est une parabole. L'activité des lames augmentera tant que a sera plus petit que l . A partir de cette distance, le volume utilisé n'augmentera plus et l'activité restera constante.

On voit, d'après cette équation, que les ordonnées sont proportionnelles à la concentration en émanation; mais la forme de la courbe n'en dépend pas, la limite sera atteinte à la même distance quelle que soit la concentration. On remarquera aussi que si l'activité induite existant à un moment donné dépend de la loi de destruction du dépôt actif, la forme de la courbe ne dépend pas de cette loi, elle dépend seulement du parcours.

Si l'on remplace l par le parcours de la particule α , l'équation donne le nombre de particules α provenant de l'émanation et reçues par les lames.

La projection du radium B et du radium C pourrait être étudiée de la même manière; cependant il y aurait une complication par suite de la distribution non uniforme des particules du radium A et du radium B.

La projection des atomes radioactifs au moment de leur formation, lorsque celle-ci a lieu avec émission de particules α , a été constatée d'une manière certaine et ce phénomène a fait l'objet de travaux assez nombreux. Lors de mes expériences sur le dépôt de la radioactivité induite du radium, j'ai recherché, par une expérience directe, si la vitesse de projection du radium B par une lame activée était suffisante pour lui faire parcourir dans l'air à la pression atmosphérique une distance mesurable, le phénomène de diffusion étant éliminé. Pour cela j'ai placé une lame métallique inactive à une petite distance (environ 1 mm) d'une autre lame fraîchement activée ayant par conséquent une forte proportion de radium A. Pour ne recueillir sur la lame inactive que des particules ayant une vitesse assez grande, un courant d'air assez fort était établi entre les deux lames, de sorte qu'aussitôt que la partie projetée avait perdu suffisamment de sa vitesse et ne possédait plus qu'une vitesse analogue à celle de l'agitation thermique, elle était éliminée rapidement

par le courant d'air. Le résultat a été tout à fait négatif, le parcours des particules radioactives projetées *dans l'air à la pression atmosphérique* est donc très petit et ne peut intervenir dans le mécanisme du dépôt de la radioactivité induite.

De nombreuses expériences exécutées au laboratoire de M^{me} Curie par M. Wertenstein ont montré, qu'à une pression suffisamment petite, les particules radioactives projetées à la suite d'une émission de particules α peuvent parcourir dans les gaz des distances facilement mesurables, et que les particules de même espèce ont approximativement le même parcours. En collaboration avec M. Ratner, M. Wertenstein a même pu mesurer le parcours dans l'air à la pression atmosphérique; ce parcours est de l'ordre de 0^{mm},1.

Si la projection des particules radioactives n'a pas d'influence sur le dépôt de l'activité induite à la pression ordinaire, ce phénomène doit jouer un rôle important à basse pression, lorsque la distance entre les lames plongées dans l'émanation n'est pas très différente du parcours des particules. Dans ces conditions la théorie qui vient d'être exposée doit s'appliquer, au moins en première approximation. Lorsque la distance entre les lames devient plus grande que le parcours, le radium A qui reste dans le gaz peut atteindre les lames par diffusion.

Sur mon conseil, M. Wertenstein a étudié la variation de l'intensité de l'activité induite déposée sur des lames placées à différentes distances et plongées dans l'émanation à basse pression. Pour éliminer l'influence de la diffusion, qui aurait masquée presque entièrement le phénomène de dépôt par projection, on établissait un champ électrique entre les deux lames se faisant vis-à-vis. Le radium A qui est arrêté au sein du gaz étant chargé positivement, se dirige vers la lame chargée négativement, et l'autre lame ne recueille que le radium A pro-

jeté par l'émanation. Le résultat a été conforme aux prévisions, on a obtenu une courbe analogue à la courbe théorique, et de ces expériences M. Wertenstein a pu déduire le parcours du radium A. Celui-ci n'aurait pu être déterminé par la méthode qui avait servi pour le parcours du radium B, car la source d'émission du radium A étant un gaz, on ne peut réaliser une source plane ou rectiligne sans faire intervenir des écrans complètement absorbants pour les particules projetées.

La méthode généralement employée, et la plus simple, pour mettre en évidence la projection des atomes lourds au moment de l'émission d'une particule α , consiste à les recevoir sur une lame placée à une certaine distance de la source d'émission, en éliminant par un champ électrique tout transport par diffusion. La présence des atomes projetés sur la lame réceptrice ne peut être constatée que par leur radioactivité, et cette méthode n'est plus applicable lorsque la particule projetée n'est pas radioactive, ou lorsque sa destruction spontanée se produit si lentement que la radioactivité qui en résulte ne peut être mesurée. C'est le cas de la projection du radium D par le radium C, et de celle du terme succédant au polonium, probablement le plomb, par le polonium lui-même.

Pour étudier le phénomène de projection de ces atomes on doit utiliser une autre propriété que leur radioactivité. C'est en examinant cette question que j'ai été amené à faire l'hypothèse que les molécules gazeuses rencontrées par les atomes projetés sont ionisées, comme elles le sont par les particules α , et que les projections radioactives sont des rayons ionisants, au même titre que les rayons α . J'ai basé sur cette hypothèse une nouvelle méthode d'observation du phénomène de projection permettant de mesurer le parcours des atomes projetés, même lorsqu'ils ne sont pas radioactifs. Cette méthode a été utilisée sur mon

conseil par M. Wertenstein pour la projection du radium D par le radium C, et plus récemment par MM. Wertenstein et Bianu pour la projection, par le polonium, du dernier terme de la série du radium.

Cette méthode consiste à déterminer la variation avec la distance, de l'ionisation produite au voisinage immédiat d'une lame recouverte de la substance active qui produit la projection d'atomes à étudier (radium C ou polonium), en opérant à une pression relativement faible, de manière à rendre le parcours des atomes projetés assez grand. On peut par exemple mesurer simplement le courant de saturation entre la lame active et une lame placée à des distances variables. Si l'ionisation est produite seulement par les rayons α , le courant d'ionisation doit rester directement proportionnel à la distance entre les lames, tant que celle-ci était petite par rapport au parcours des rayons α . Si, au contraire, les atomes projetés de radium D ou de plomb ionisent, cette ionisation supplémentaire doit introduire une modification facile à prévoir dans la courbe d'ionisation en fonction de la distance des lames. Les expériences de M. Wertenstein ont confirmé complètement ces prévisions, elles ont mis en évidence un rayonnement très fortement ionisant et très absorbable, dont l'action est limitée à une distance de la lame active beaucoup plus petite que le parcours des rayons α et dont toutes les propriétés (parcours, action du champ magnétique, etc.) s'accordent bien avec celles des projections radioactives.

M. Wertenstein a fait une étude approfondie des propriétés de ces rayons et a obtenu un grand nombre de résultats intéressants ⁽¹⁾.

L'ionisation des gaz par des atomes électrisés ayant une vitesse beaucoup plus petite que les particules α , ne semblait pas en accord avec ce qu'on pouvait déduire

⁽¹⁾ WERTENSTEIN; *Le Radium*, 1912.

de certains résultats publiés sur les rayons α . On sait que la courbe de l'ionisation produite par ces rayons canalisés en fonction de la distance, qui est généralement désignée sous le nom de *courbe de Bragg*, montre à partir d'une certaine distance une chute extrêmement brusque, qui indique que l'ionisation cesse de se produire à partir d'une certaine distance qu'on appelle le « parcours des rayons α ». On admettait généralement que la vitesse de la particule α était encore à ce moment une fraction importante, le quart ou la moitié, de la vitesse initiale de la particule. Cette manière de voir est rendue tout à fait improbable par le fait que les projections radioactives, qui ont une vitesse et une énergie cinétique beaucoup plus petites que celles des particules α vers la fin de leur parcours, sont capables d'ioniser les gaz. Il paraît plus raisonnable de penser que les particules α continuent d'ioniser les gaz même lorsque leur vitesse est considérablement réduite, mais qu'à partir d'un certain parcours la vitesse n'est plus suffisante pour faire franchir à la particule une distance notable dans l'air. Cela est également plus conforme à ce que nous savons sur le phénomène d'ionisation par chocs des ions, dans lequel ceux-ci peuvent ioniser lorsqu'ils ont une vitesse relativement faible.

Si le parcours de la particule de radium A est trop petit pour que le phénomène de projection intervienne notablement dans le dépôt de la radioactivité induite dans l'air à la pression atmosphérique, ces particules ne peuvent atteindre deux lames parallèles indéfinies, plongées dans l'émanation, qu'après une diffusion dans l'air. On peut encore calculer dans ce cas l'influence de l'épaisseur de la couche gazeuse placée devant les lames sur leur activité, en supposant que celles-ci se comportent, vis-à-vis du radium A, comme des corps absorbants parfaits, c'est-à-dire

en supposant que la concentration en particules A est nulle au voisinage immédiat des lames.

Les particules A qui se produisent continuellement au sein du gaz, diffusent vers la lame, mais en même temps un certain nombre d'entre elles se détruisent et se transforment en radium B, celui-ci diffuse aussi vers la lame et se transforme en radium C, qui peut également diffuser et se déposer sur les lames.

Pour simplifier, je ne considérerai que le dépôt du radium A. Au bout d'un certain temps il va s'établir dans le gaz un état de régime, dans lequel la production continue du radium A (qu'on peut supposer constante étant donnée la décroissance très lente de l'émanation) est compensée par sa destruction spontanée, et par le départ d'un certain nombre de particules par suite du mouvement de diffusion vers les lames.

Soit une couche gazeuse d'épaisseur dx , parallèle aux lames et située à une distance x de l'une d'elles. Si q représente le nombre de particules A produites par seconde et par unité de volume, le nombre de celles produites dans un élément de volume $ds dx$ sera $q ds dx$. Si n est la concentration en particules A à l'état de régime dans la couche considérée, la variation qui résulte de la destruction spontanée est $-\lambda n ds dx$.

Enfin si $\frac{dn}{dx}$ représente la variation de la concentration suivant la direction x , et D le coefficient de diffusion du radium A, $D \frac{d^2 n}{dx^2} ds dx$ représentera l'excès du nombre des particules qui entrent sur celles qui sortent, dans la couche de gaz considérée.

L'état de régime sera caractérisé par l'équation

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} + q - \lambda n = 0,$$

équation dont la solution générale est de la forme

$$\lambda n - q = c_1 e^{m_1 x} + c_2 e^{m_2 x},$$

on voit immédiatement que

$$m_1 = +\sqrt{\frac{\lambda}{D}} \quad \text{et} \quad m_2 = -\sqrt{\frac{\lambda}{D}};$$

les constantes c_1 et c_2 sont déterminées par les conditions suivantes

$$n = 0 \quad \text{pour} \quad x = 0 \quad \text{et pour} \quad x = a,$$

a étant la distance entre les lames; on en déduit

$$c_1 = \frac{-q}{1 + e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}a}}, \quad c_2 = \frac{-q e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}a}}{1 + e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}a}}$$

et

$$n = \frac{q}{\lambda} \left(1 - \frac{e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}x}}{1 + e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}a}} - \frac{e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}a} e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}x}}{1 + e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}a}} \right).$$

Cette équation représente la loi de distribution du radium A entre deux lames parallèles indéfinies, ayant entre elles un écartement a .

La quantité de radium A qui se dépose sur l'unité de surface de la lame, dans l'unité de temps, est déterminé par le nombre des particules qui traversent, dans le même temps, une couche infiniment voisine, par suite de la diffusion. Ce nombre est égal à

$$D \frac{dn}{dx} \quad \text{pour} \quad x = 0 \quad \text{ou} \quad x = a.$$

La quantité de radium A, déposé sur l'une des lames, sera toujours proportionnelle à cette quantité. A l'équilibre, la quantité apportée par la lame sera compensée par la destruction spontanée.

On aura

$$\lambda I = D \left(\frac{dn}{dx} \right)_{x=0}$$

pour

$$x = 0, \quad \frac{dn}{dx} = \frac{q}{\lambda} \sqrt{\frac{\lambda}{D}} \frac{e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}} a} - 1}{1 + e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}} a}}.$$

on a donc

$$I = \frac{Dq\sqrt{\frac{\lambda}{D}}}{\lambda^2} \frac{e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}} a} - 1}{1 + e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}} a}} = Kq \frac{e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}} a} - 1}{1 + e^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}} a}}.$$

On voit que l'activité induite sur la lame est proportionnelle à la production du radium A et, par conséquent, à la concentration de l'émanation, mais ici encore la forme générale de la courbe est indépendante de cette concentration.

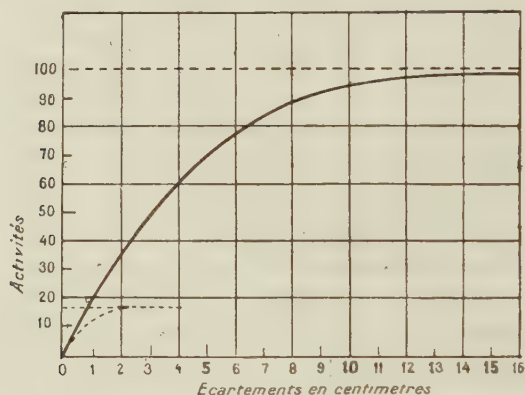


Fig. 23.

Pour tracer la courbe représentative, il faut donner une certaine valeur à D; le coefficient de diffusion du radium A.

La grandeur de l'atome de radium A est très voisine de celle de l'atome d'émanation, on serait ainsi tenté de donner à D la valeur du coefficient de diffusion de ce gaz, dans le voisinage de 0,1. Cependant, comme cela a

déjà été dit, les atomes de radium A portent une charge positive et, à cause de cela, leurs propriétés doivent être analogues à celles des ions gazeux, il est donc plus raisonnable de supposer que le coefficient de diffusion de particules de radium A est analogue à celui des ions gazeux, c'est-à-dire environ 0,03. La valeur de λ pour le radium A est $3,8.10^{-3}$.

La courbe de la figure 23 a été construite sur ces données.

On voit que l'activité des lames va en croissant à mesure que la distance augmente, et qu'elle tend vers une limite, atteinte seulement que lorsque a est égal à l'infini; mais pour 15^{cm}, la différence avec la valeur limite est 1 pour 100; la limite est donc pratiquement atteinte pour un écartement de lames égal à 15^{cm}.

Si l'on admet qu'il y a d'abord projection des particules radioactives, puis diffusion vers les parois, on aboutira à des formules plus compliquées, mais on voit très bien dans quel sens la courbe précédente sera modifiée. La projection d'une particule A lui permet de venir sur la lame lorsque la distance est moindre que le parcours, et le chemin ainsi parcouru s'ajoute à celui que la particule peut franchir par diffusion avant de se transformer en radium B. Celui-ci subit d'abord une projection, puis une diffusion, et si la particule n'a pas atteint la lame sous forme de radium A, elle l'atteindra sous forme de radium B et pourra provenir d'un atome d'émanation situé à une distance plus grande. Le dépôt sous forme de radium C pourra, par le même mécanisme, provenir d'une distance encore plus grande. Finalement, si l'on tient compte de tous ces phénomènes on trouve que la limite d'activité de la lame ne doit être atteinte que pour un écartement de lames de l'ordre du mètre, même si le phénomène de projection est négligeable.

Le dépôt de la radioactivité induite a été observé sur des

lames placées parallèlement à différentes distances, dans de l'air contenant de l'émanation avec une concentration uniforme. M^{me} Curie a montré que, lorsque l'air contient une forte proportion d'émanation, une partie de l'activité induite produite dans le gaz subit l'action de la pesanteur et se dépose sur les surfaces tournées vers le haut. Elle a montré aussi que le dépôt de l'activité induite se fait de la même manière sur des lames placées verticalement ou sur les faces inférieures de lames horizontales, pourvu que l'épaisseur de la couche d'air contenant l'émanation placée devant les lames soit la même. J'ai examiné seulement l'activité induite des lames sur lesquelles le dépôt ne pouvait pas se faire par l'action de la pesanteur, c'est-à-dire l'activité induite de lames placées verticalement, ou l'activité induite de la face inférieure de lames placées horizontalement.

Après quelques essais préliminaires qui m'ont permis de déterminer les conditions dans lesquelles on peut obtenir des résultats bien réguliers, j'ai effectué deux séries d'expériences. Dans la première série j'ai laissé l'émanation en présence des lames pendant un temps très long (24 heures ou 48 heures), de manière à obtenir l'état de régime; dans la seconde série, j'ai cherché au contraire, à laisser les lames pendant un temps assez court et variable en présence de l'émanation.

Dans les expériences de la première série, les lames étaient placées verticalement, à des distances bien déterminées les unes des autres, dans une grande cloche à vide d'environ 15^l de capacité. Les lames étaient rectangulaires (9^{cm} × 11^{cm}) et étaient placées sur un support spécial, qui permettait de les disposer parallèlement avec les écartements voulus.

Le support (*fig. 24*) était constitué par deux plaques métalliques portant des rainures parallèles, et assemblées parallèlement, de manière à pouvoir faire glisser les

lames dans les rainures. L'écartement entre deux rainures successives allait en croissant, de telle sorte qu'une fois les lames mises en place sur le support, il existait entre elles des distances déterminées allant en croissant (2mm, 4mm, 5mm, 8mm, 10mm, etc.).

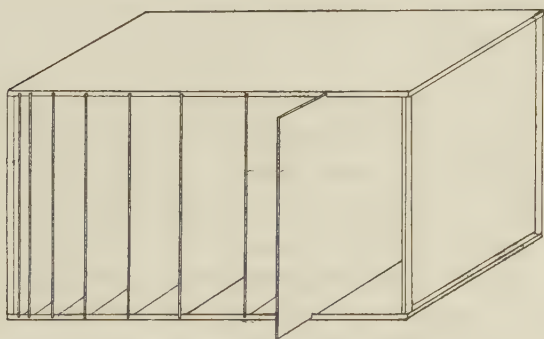


Fig. 24.

Dans chaque expérience, on déterminait l'activité d'un nombre suffisant de lames, placées à des distances différentes, pour pouvoir tracer toute la courbe de variation de l'activité avec l'écartement des lames. Une quinzaine de lames étaient nécessaires, elles étaient généralement disposées sur deux supports et placées dans la cloche suivant la disposition indiquée par la figure 25.

Après avoir fait le vide dans la cloche, on aspirait l'émanation provenant d'une solution de sel de radium, puis on remplissait d'air à la pression atmosphérique. Les gaz étaient desséchés par de l'anhydride phosphorique ou du sodium. La pression atmosphérique étant établie à l'intérieur de la cloche, on fermait le robinet communiquant avec l'extérieur, on plaçait la cloche dans une caisse en bois qui était ensuite complètement remplie avec du coton, et la caisse était elle-même placée dans une cave où la température était assez constante. Cette manière d'opérer avait pour but d'éviter

les remous gazeux à l'intérieur de la cloche; en prenant ces précautions, les résultats obtenus ont été tout à fait réguliers.

La cloche était laissée dans la cave pendant 24 heures

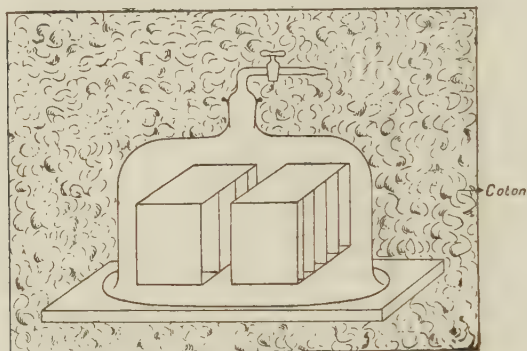


Fig. 25.

ou 48 heures pour être sûr que l'émanation avait eu le temps de se répandre uniformément à l'intérieur de la cloche, et que l'état de régime était obtenu. Au bout de ce temps on ouvrait la cloche, puis on agitait rapidement dans l'air les supports portant les lames, de manière à établir un courant d'air frais entre les lames, et à chasser l'émanation qui pouvait être restée entre celles-ci.

Il restait ensuite à déterminer l'activité d'une des faces de chacune des lames. Pour comparer les activités des différentes lames, il aurait fallu les mesurer toutes au même instant. Comme cela n'était pas possible, on déterminait à l'aide de quelques points, pour chaque lame, la courbe de décroissance de l'activité, et par interpolation, on pouvait obtenir l'activité à un moment déterminé. Les mesures relatives à une seule expérience étaient ainsi très nombreuses et devaient être effectuées rapidement. La figure 26 donne un exemple des courbes de décroissance obtenues pour des lames numérotées de 1 à 13.

Sur le bord des lames, l'épaisseur de la couche d'émanation qui peut intervenir pour le dépôt de l'activité induite n'est pas bien définie ; pour se rapprocher des con-

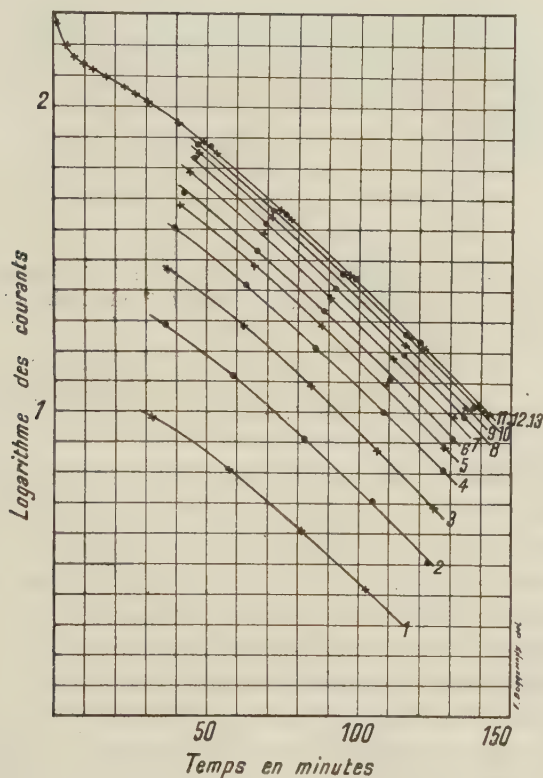


Fig. 26. — Courbes de décroissance des différentes lames dans une même expérience.

Lames numéros impairs +
Lames numéros pairs •

ditions théoriques, on ne mesurait que la partie centrale de la lame en plaçant sur celle-ci, au moment de la mesure, un écran métallique percé d'un trou.

La courbe de la figure 27 donne le résultat d'une des

expériences; elle représente la variation de l'activité induite avec l'écartement des lames. L'activité va en

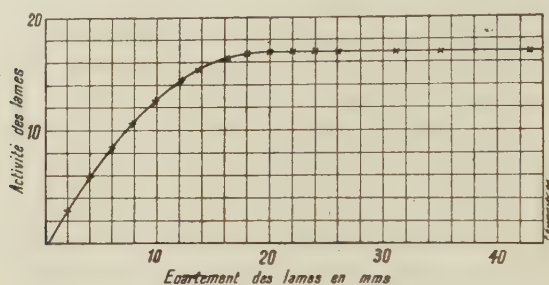


Fig. 27. — Activité des lames en fonction de l'épaisseur de la couche d'émanation fournissant l'activité induite.

augmentant avec la distance entre les lames; elle est d'abord assez sensiblement proportionnelle à cette distance, puis elle tend peu à peu vers une limite qui est atteinte dans l'expérience considérée pour une distance d'environ 25^{mm}.

On voit que si la forme générale de la courbe expérimentale est la même que celle de la courbe théorique (fig. 23), la limite est atteinte pratiquement pour une distance beaucoup plus petite dans la courbe expérimentale que dans la courbe théorique. Tandis que, dans la courbe théorique (où l'on suppose de plus que seul, le radium A diffuse vers les lames), pour un écartement de 15^{cm}, l'activité est encore inférieure de 1 pour 100 à l'activité limite, dans la courbe expérimentale, le même résultat est obtenu pour une distance de 25^{mm}.

Une autre différence très importante avec les prévisions théoriques indiquées précédemment a pu être constatée. Nous avons vu que la forme générale de la courbe théorique est la même, quelle que soit la concentration de l'émanation, et que la limite est atteinte de la même manière. J'ai pu déterminer les courbes pour des

concentrations variées de l'émanation, et j'ai constaté que la concentration a une grande influence sur la distance à laquelle la limite est pratiquement atteinte.

Les concentrations ont toujours été assez grandes. On introduisait dans la cloche l'émanation provenant de solutions contenant des quantités variant de $0^{\text{mg}},4$ de bromure de radium pur jusqu'à 50^{mg} du même sel.

La figure 28 indique quelques-unes des courbes obtenues pour différentes concentrations. On voit que l'activité limite est atteinte pour une distance plus petite lorsque l'émanation est très concentrée que lorsqu'elle est peu concentrée. On peut constater également une différence assez nette dans la forme des courbes. Pour les faibles concentrations, la partie rectiligne se prolonge plus longtemps et la limite est atteinte plus brusquement.

J'ai recherché si la présence de vapeur d'eau modifiait les résultats obtenus, mais je n'ai pas pu constater de différence bien sensible. Nous savons cependant, qu'en présence de vapeur d'eau, le dépôt se produisant par l'action de la pesanteur, est beaucoup plus considérable.

Dans la deuxième série d'expériences, j'ai laissé les lames en contact avec l'émanation pendant un temps beaucoup plus court. J'ai cherché à faire varier la durée d'exposition des lames dans de grandes limites, pour me rendre compte de l'importance du dépôt sous forme de radium A ou de radium B et C, dont les périodes de vie sont très différentes. J'ai pu faire varier la durée de l'exposition depuis 1 minute et demie jusqu'à 24 heures, avec la même concentration d'émanation.

Pour les expositions très courtes, je ne pouvais employer le dispositif qui m'avait servi dans la première série d'expériences, car il fallait pouvoir mettre très rapidement les lames en présence de l'émanation de concentration uniforme, et disposer l'appareil de manière à faire

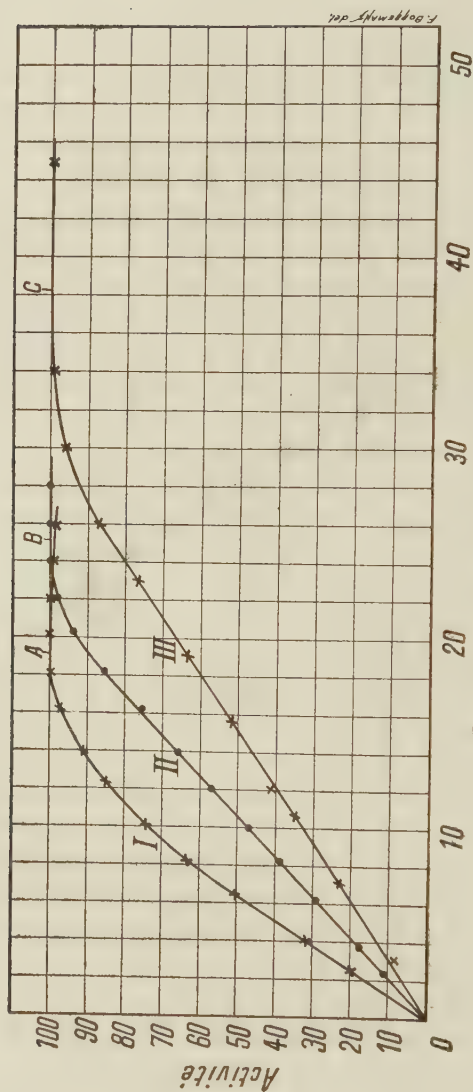


Fig. 28. — Durée de l'activation : 24 heures.

Courbe I. — Émanation de 50^{mg} , $RaBr^2$, Limite 19^{mm} .

Courbe II. — Émanation de 10^{mg} , $RaBr^2$, Limite 23^{mm} .

Courbe III. — Émanation de $0,4^{mg}$, $RaBr^2$, Limite 38^{mm} .

cesser les remous gazeux aussi rapidement que possible.

Le récipient contenant les lames, dans lequel on introduisait l'émanation, était un dessiccateur cylindrique d'environ 2^l de capacité. Les lames circulaires de 10^{cm} de diamètre étaient fixées sur un support spécial qui permettait de les placer parallèlement à des distances bien déterminées les unes des autres, et de sortir très rapidement l'ensemble. Les lames étaient placées horizontalement et l'on mesurait seulement la partie centrale de la face inférieure. Pour introduire rapidement l'émanation avec une concentration uniforme et déterminée, le dispositif indiqué par la figure 29 était employé.

On commençait par introduire dans le récipient A l'émanation provenant d'une solution de sel de radium,

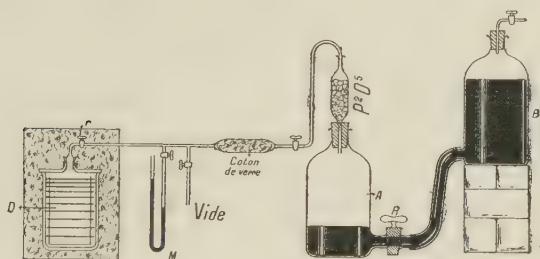


Fig. 29.

et l'on attendait 24 heures afin d'avoir dans ce récipient un mélange d'air et d'émanation bien homogène. Ce mélange se desséchait en même temps au contact de l'anhydride phosphorique placé au-dessus. Les communications étant établies comme l'indique la figure, on faisait un bon vide (environ 1^{mm} de mercure) dans le vase contenant les lames et dans les tubes de communication avec le récipient A. On ouvrait d'abord le robinet R qui mettait en communication le récipient A avec le récipient B rempli de mercure; le robinet R était à très large voie (environ 1^{cm}) pour que le mercure put s'écouler très

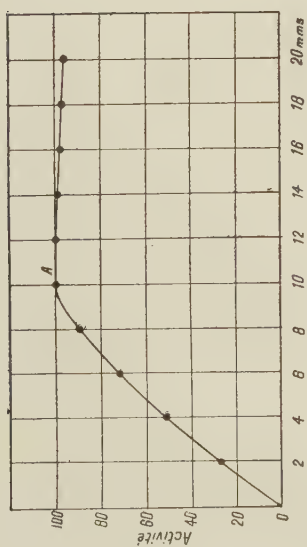
rapidement pendant le refoulement du gaz. On établissait ensuite la communication du récipient A avec le vase contenant les lames. Le gaz remplissait rapidement ce vase après avoir passé à travers un épais tampon de coton de verre qui éliminait, presque complètement, les particules d'activité induite. Lorsque la pression du gaz dans le vase D était égale à la pression atmosphérique (ce qui était indiqué par le manomètre M), on fermait le robinet r. Après un intervalle de temps déterminé, on ouvrait rapidement le dessiccateur et l'on agitait l'ensemble des lames comme précédemment. Les mesures étaient faites comme dans la première série d'expériences.

L'introduction du gaz était ainsi très rapide, elle était naturellement accompagnée d'un très fort remous gazeux, mais étant donnée la disposition des lames qui sectionnaient le volume du vase en tranches parallèles assez étroites, on pouvait espérer que les remous gazeux cessaient assez rapidement après la fermeture du robinet, et que le régime de diffusion s'établissait normalement. En fait, les résultats obtenus, même avec des activations de quelques minutes, ont été très réguliers.

Comme dans les expériences précédentes, on plaçait toujours un nombre suffisant de lames pour obtenir toute la courbe avec une seule expérience. Des expériences ont été faites avec la même concentration pour des durées d'activation différentes et aussi à des concentrations différentes pour la même durée d'activation (5 minutes). Une expérience a été faite dans l'hydrogène avec une durée très courte d'activation.

Les résultats obtenus sont montrés par les courbes des figures 30 et 31.

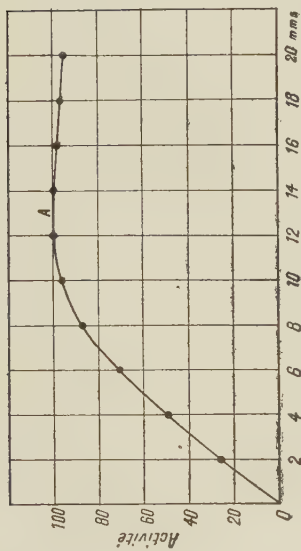
Les expériences avec des durées différentes d'activation ont été faites dans une forte concentration. Le récipient ayant 1^l,7 de capacité, contenait l'émanation saturée d'environ 1^{cg} de bromure de radium. Pour cette forte



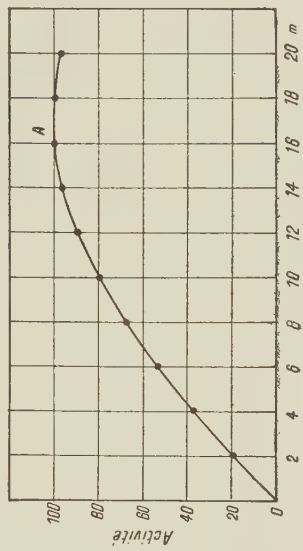
a, Durée de l'activation : 1,5 minute.



b, Durée de l'activation : 5 minutes.



c, Durée de l'activation : 25 minutes.



d, Durée de l'activation : 20 heures.

Fig. 30.

concentration, on voit qu'il n'y a pas de grande différence dans la forme des courbes, depuis l'exposition de 1 minute et demie jusqu'à l'exposition de 20 heures. La limite est atteinte à une distance de 11^{mm} pour l'exposition de 1 minute et demie, de 12^{mm} pour l'exposition de 5 minutes, de 13^{mm} pour l'exposition de 20 minutes, de 16^{mm} pour l'exposition de 20 heures; naturellement, l'intensité de l'activation est très différente suivant la durée d'exposition, et on a ramené, dans toutes les courbes, l'activité limite à la même valeur pour faciliter la comparaison.

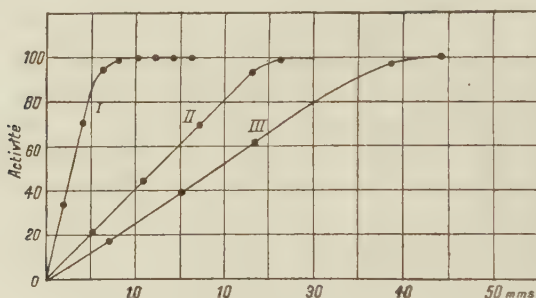


Fig. 31. — Durée de l'activation : 5 minutes.

- I. Air forte concentration.
- II. Air faible concentration.
- III. Hydrogène, forte concentration.

La faible différence qui existe entre les courbes d'activation courte et d'activation longue, montre que l'activité induite ne se dépose sous forme de radium B et C qu'en petite quantité. Ce résultat a été contrôlé par l'examen des courbes de décroissance de l'activité induite pour des lames très rapprochées (1^{mm}), et des lames très éloignées et pour la même concentration que celle indiquée précédemment. Lorsque les lames sont très rapprochées, il est évident que toute l'activité induite a dû se déposer sous forme de radium A, quel que soit le mécanisme du dépôt; pour des lames très éloignées, une partie impor-

tante, devrait se déposer sous forme de radium B et C, et la courbe de décroissance devrait être assez différente de la précédente. Avec la concentration indiquée, la différence est à peine perceptible, ce qui confirme le fait que le dépôt sous forme de radium B et C est très peu important.

Les expériences faites avec des concentrations différentes et une activation de 5 minutes, montrent encore une influence nette de la concentration, analogue à celle obtenue pour une exposition très longue. Enfin la courbe obtenue pour l'activation dans l'hydrogène à exposition courte, montre que la limite ne serait obtenue que pour une distance beaucoup plus grande que dans l'air. Ces résultats indiquent en même temps que les conditions expérimentales sont assez bien définies et que les remous gazeux ont une influence assez faible; car ces remous doivent exister au même degré dans les différentes expériences comportant la même durée d'activation, et malgré cela, l'influence de la concentration et de la nature du gaz se montre aussi nettement que dans les expériences de longue durée où le remous initial ne doit pas avoir d'action.

Les résultats expérimentaux qui ont été obtenus dans les expériences précédentes, diffèrent d'une manière importante de ceux que l'on pouvait attendre d'après la théorie précédemment établie, en supposant que les particules radioactives produites au sein de la masse gazeuse sont absorbées par la paroi et qu'elles se déplacent vers celle-ci par suite d'un phénomène de diffusion.

En premier lieu, la limite d'activité de la paroi est atteinte pour un écartement des lames beaucoup plus petit que cela n'était prévu par la théorie qui, cependant, a été établie en supposant que le radium A était seul produit par l'émanation.

En second lieu, les expériences tendent à montrer que, dans les conditions assez variées qui ont été réalisées, le

radium A seul se dépose sur les parois et que la proportion d'activité qui se dépose sous forme de radium B et de radium C est tout à fait négligeable. C'est là un résultat tout à fait contraire à ce que l'on devait attendre, car il est évident que lorsque l'écartement entre les lames est très grand, les particules de radiums B et C, qui ont une loi de destruction plus lente, ont beaucoup plus de chance d'atteindre la paroi que celles de radium A. Enfin, tandis que, d'après la théorie, la forme de la courbe de l'activité des lames en fonction de leur écartement doit rester la même, quelle que soit la concentration de l'émanation, la valeur limite étant atteinte à la même fraction près pour la même distance à toutes les concentrations, on a pu constater expérimentalement qu'il n'en est rien et que la concentration a une grande influence sur la manière dont la limite est obtenue.

Comme on ne peut imaginer un autre mécanisme du mouvement des particules actives vers la paroi que celui qui a servi de base à la théorie, le dépôt par projection étant exclus, il en résulte que d'autres facteurs très importants doivent intervenir et modifier profondément les conditions du dépôt.

L'influence de la concentration permet de faire quelques hypothèses sur la nature des facteurs qui peuvent intervenir dans le phénomène. L'expérience montre, que dans le cas d'une forte concentration, les particules d'activité induite ne peuvent pas parcourir des distances aussi grandes pour venir se déposer sur les parois que lorsque la concentration est faible; il faut donc admettre que les particules changent de nature lorsque la concentration augmente.

Un changement qui, *a priori*, semble possible, est l'augmentation de la grosseur de la particule d'activité induite, ce qui diminuerait la vitesse de diffusion. Cette augmentation pourrait provenir d'une agglomération des par-

ticules d'activité induites entre elles résultant du fait que l'état stable des substances actives, radium A, B et C est l'état solide.

La proportion des particules qui s'agglomèrent doit dépendre beaucoup de la concentration, et si l'agglomération se fait entre p particules, le nombre de particules agglomérées sera proportionnel à la puissance $p^{\text{ième}}$ de la concentration. On peut calculer quel doit être le coefficient de diffusion des agglomérations pour obtenir une courbe théorique voisine de la courbe expérimentale, en supposant que toutes les particules sont agglomérées. Ce coefficient doit être 140 fois plus petit que celui de l'émanation, ce qui conduit à un nombre de particules de l'ordre de 20 000 pour chaque agglomération. La formation d'une particule aussi grosse ne peut être obtenue à partir de l'émanation qu'à la suite d'un très grand nombre de rencontres mutuelles entre les particules d'activité induite. Étant donné la très faible concentration de ces particules dans l'air, les rencontres mutuelles doivent être relativement très rares, surtout dans les expériences où la durée de l'activation est très courte. La formation d'un très grand nombre d'agglomérations aussi importantes, est donc peu vraisemblable, et l'on doit chercher un changement des particules d'activité induite d'une autre nature, pour expliquer les résultats de l'expérience.

On peut supposer aussi que le changement réalisé n'a pas pour effet de rendre les particules d'activité induite moins mobiles, mais qu'il rend ces particules plus difficilement absorbables par la paroi. Au moment de sa formation, la particule active est chargée positivement, elle conserve cette charge après qu'elle a perdu l'excès de sa vitesse sur la vitesse d'agitation thermique. Elle est alors tout à fait comparable à un ion gazeux, et il est évident qu'elle peut perdre sa charge par suite de la rencontre

d'un ion négatif. Ce phénomène est identique à celui de la recombinaison des ions. Il doit donc exister au sein du gaz des particules encore chargées et des particules non chargées; on peut faire l'hypothèse que les premières peuvent être absorbées par la paroi, tandis que les secondes ne le sont pas.

Cette hypothèse établit, comme on le voit, une différence importante qui peut paraître *a priori* assez arbitraire entre les particules chargées et celles qui ne sont pas chargées. Cependant, des différences très importantes existent entre les atomes neutres et les ions électrolytiques, et il n'est pas absurde de penser que l'absorption par la paroi métallique qui est peut être assimilable à une espèce de dissolution, peut se faire avec les atomes ionisés des particules de radioactivité induite, tandis qu'elle n'a pas lieu avec les atomes neutres. Il est possible aussi que la charge électrique de la particule n'ait pour effet que d'assurer un contact assez intime avec la paroi. Lorsque l'atome chargé vient dans le voisinage immédiat de la paroi conductrice, une force électrique, qui va en croissant à mesure que la distance à la paroi diminue, s'exerce sur la particule et lui communique une accélération dirigée vers la paroi qui peut, par exemple, lui permettre de pénétrer plus profondément que lorsque la particule est seulement mis en contact par l'agitation thermique. Le phénomène de neutralisation électrique au contact de la paroi conductrice peut aussi intervenir de quelque manière pour fixer la particule active sur la paroi.

On voit que diverses hypothèses peuvent être proposées pour expliquer une différence dans l'absorption des particules chargées et des particules non chargées. Il faut chercher si ce phénomène permet d'expliquer les résultats expérimentaux observés sur le dépôt de la radioactivité induite, et s'il est possible d'établir une

théorie permettant d'en tenir compte d'une manière exacte.

Le nombre des particules chargées qui, pendant l'unité de temps, sont neutralisées par un ion gazeux de signe contraire, est proportionnel à la concentration n des particules et à celle n' des ions; il est, par unité de volume, égal à $\alpha n'n$; α étant le coefficient de recombinaison entre ces deux espèces de particules chargées peut, en première approximation, être supposé le même que celui de la recombinaison des ions entre eux.

Si les particules neutralisées ne peuvent faire partie du dépôt actif, l'équation donnant l'équilibre de régime des particules d'activité induite encore chargées devient

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + q - \lambda n - \alpha n'n = 0.$$

L'équation serait facile à intégrer, et l'on pourrait en déduire la valeur de l'activité des lames en fonction de leur écartement, comme cela a été fait précédemment, si n' était une quantité constante, quelles que soient les conditions de l'expérience; malheureusement il n'en est rien, car n' dépend d'un très grand nombre de circonstances et doit varier dans de grandes limites avec la concentration de l'émanation, avec l'écartement des lames et avec la position de la tranche de gaz considérée entre les deux lames.

Soit un élément de volume d'épaisseur dx situé à une distance x d'une lame. La concentration des ions dans cet élément de volume dépend de la production, de la recombinaison et du courant de diffusion vers la paroi, celle-ci agissant comme l'on sait déjà comme une paroi parfaitement absorbante. La production est proportionnelle à la concentration de l'émanation et à sa vitesse de destruction q , mais elle dépend aussi beaucoup de l'écartement des lames, car les rayons ionisants qui sont

émis par l'émanation et les divers constituants de l'activité induite sont utilisés sur des longueurs très différentes suivant l'écartement des lames; lorsque les lames seront rapprochées, le nombre des ions produits par unité de volume est ainsi beaucoup plus petit quoique la concentration moyenne en substance active soit approximativement la même. Il n'est pas possible, étant donné la variation compliquée du pouvoir ionisant des rayons α avec la distance traversée à partir de leur point d'émission, de calculer d'une manière exacte la production des ions en chaque point du gaz entre deux lames; nous savons seulement qu'elle est proportionnelle à q qui caractérise la vitesse de destruction de l'émanation, et dépend de n et de a , distance entre les lames; le terme représentant la production des ions par unité de volume pourra être représentée par la valeur $q.f(x, a)$; $f(x, a)$ doit avoir, en réalité, une forme compliquée, difficile d'ailleurs à déterminer, mais on pourrait peut-être la simplifier pour une première approximation et supposer qu'elle ne dépend que de a . Le terme caractérisant la variation de la concentration due à la diffusion vers les parois, sera $D \frac{\partial^2 n'}{\partial x^2}$ et celui caractérisant le phénomène de recombinaison — $\alpha n'^2$. L'équation donnant l'état de régime sera

$$D \frac{\partial^2 n'}{\partial x^2} + q.f(n, a) - \alpha n'^2 = 0.$$

De cette équation, il faudrait, après intégration, tirer la valeur de n' , concentration des ions ordinaires, et la porter dans l'équation précédente, puis intégrer celle-ci et continuer le calcul comme il a été fait antérieurement pour l'équation incomplète.

On voit qu'il est bien difficile de faire une théorie complète du phénomène, même en supposant que seules, les particules chargées peuvent se déposer sur les lames.

Cependant, on peut se rendre compte si l'intensité de l'ionisation qui pouvait exister, dans les expériences décrites, était suffisante pour jouer un rôle important dans le phénomène du dépôt, avec l'hypothèse adoptée.

C'est ce qui a été fait par M^{me} Curie ⁽¹⁾, qui a cherché quelle valeur il fallait donner à n' , la concentration des ions, en la supposant constante, pour que l'exposant de l'exponentielle, qui intervient dans la formule finale obtenue dans le premier calcul, ait une valeur permettant de faire coïncider approximativement la courbe obtenue avec les résultats expérimentaux.

On constate d'abord que la destruction spontanée du radium A est négligeable par rapport à sa recombinaison avec les ions, il en est de même à plus forte raison pour le radium B et le radium C; cela explique pourquoi ces deux substances actives ne paraissent pas jouer de rôle important dans le dépôt de l'activité induite. La concentration n' , calculée comme il vient d'être indiqué, est très inférieure à la concentration moyenne des ions qui peut être déduite de la concentration de l'émanation, en supposant que tous les rayons sont utilisés. Il est ainsi extrêmement probable que le phénomène de recombinaison des particules actives chargées avec les ions, joue un rôle prépondérant dans le dépôt de l'activité induite, pour les concentrations d'émanation qui ont été employées dans mes expériences. Pour les faibles concentrations, ce rôle doit être beaucoup moins important et les résultats expérimentaux devraient se rapprocher beaucoup plus de la première théorie qui a été donnée.

Il serait important de pouvoir vérifier directement par l'expérience la différence d'absorption des particules

(¹) M^{me} P. CURIE, *Traité de Radioactivité*, t. I, p. 369. Une autre étude théorique des conditions de dépôt du radium A a été donnée aussi par M. Salpeter (Académie des Sciences de Cracovie, 1910).

chargées et des particules non chargées. Il est très probable qu'une certaine proportion des particules non chargées est absorbée par la paroi mais que celle-ci n'est pas parfaitement absorbante, c'est-à-dire que la concentration des particules neutres n'est pas nulle dans son voisinage immédiat. Cela peut s'expliquer en supposant que l'absorption d'une particule dépend de la nature du choc au moment du contact.

On a pu remarquer, sur certaines courbes obtenues avec une très forte concentration en émanation, que l'activité des lames, après avoir atteint une certaine limite, va en diminuant légèrement lorsque la distance entre les lames augmente, et cette décroissance ne paraît pas résulter d'erreurs de mesure. Je crois que ce phénomène, qui d'ailleurs est peu marqué, doit être attribué à la présence dans le gaz de particules de grandes dimensions. Ces particules, dont la présence a été constatée par M^{me} Curie, et qui peuvent subir l'action de la pesanteur, paraissent être produites à la suite de certaines actions chimiques provoquées par la présence de l'émanation. Elles peuvent servir de centres de dépôt de l'activité induite. Lorsque la distance entre les lames augmente, le nombre de ces centres peut croître par suite de l'augmentation de l'intensité du rayonnement et de leur plus faible absorption par la paroi et la concentration en activité induite, susceptible de se déposer, peut se trouver ainsi diminuée. Cette cause peut aussi intervenir pour diminuer la distance à laquelle est obtenue l'activité limite.

Le fait que les particules d'activité induite peuvent être, dans une très forte proportion, incapables de se fixer sur les corps solides, doit rendre très difficile dans certains cas, lorsque l'émanation est concentrée, l'élimination des particules de radium C et de radium B, et certaines expériences qui exigent l'emploi de l'émanation

bien privée de ses produits de transformation, doivent, pour cette raison, donner des résultats très irréguliers. On admettait généralement qu'il suffisait de faire passer l'émanation à travers un tampon de coton de verre pour éliminer complètement les particules d'activité induite. Si les particules non chargées ne sont pas absorbées par la paroi, cette opération doit être tout à fait insuffisante. Cependant, si une certaine proportion des particules qui viennent en contact peuvent être retenues par la paroi, on doit éliminer peu à peu les particules non chargées, mais cette élimination ne sera complète qu'avec un tampon très long et très serré. Pour obtenir une émanation tout à fait exempte d'activité induite, le mieux sera de la laisser séjourner pendant plusieurs heures dans un vase complètement rempli de coton de verre. Après ce temps, les particules d'activité induite qui étaient contenues primitivement dans l'émanation, seront détruites, et celles qui se formeront à nouveau pourront être absorbées par le coton de verre au fur et à mesure de leur formation. J'ai eu l'occasion d'employer ce dispositif dans certaines expériences.

CHAPITRE VII.

1 Sur les lois des transformations radioactives.

Je développerai dans ce Chapitre quelques remarques nouvelles sur les lois des transformations radioactives et sur les calculs qui y sont relatifs.

L'étude des rayons émis par les substances radioactives a permis de préciser, dans un grand nombre de cas, la nature de la transformation. Celle-ci consiste souvent dans la fragmentation d'un atome en deux atomes nouveaux; l'un des atomes est un atome d'hélium, l'autre un atome beaucoup plus lourd, de nature variée, qui peut subir encore d'autres transformations.

Dans d'autres cas, la transformation paraît plutôt consister en une modification de la constitution interne de l'atome, cette modification étant accompagnée par l'émission d'électrons lancés à de grandes vitesses (rayons β), ou de rayonnement de nature électromagnétique (rayons γ).

Chaque transformation des atomes de même espèce est caractérisée par l'émission de rayons de même nature; ces rayons paraissent même, dans la plupart des cas, tout à fait identiques entre eux au point de vue de la vitesse initiale.

Ainsi, nous pouvons admettre que l'intensité d'une certaine espèce de rayonnement est proportionnelle au nombre des atomes de même espèce transformés dans un temps donné, c'est-à-dire à la vitesse de transformation. L'étude des variations de l'intensité des rayons émis permet donc de connaître les variations de la vitesse de transformation et, d'une façon générale, de déterminer les lois des transformations radioactives.

Les transformations radioactives peuvent être comparées à des transformations chimiques se produisant dans un seul sens et donnant lieu à des réactions successives; les lois qui interviennent dans les deux cas sont les mêmes. En particulier lorsqu'une substance active se transforme et n'est pas produite en même temps par la transformation d'une autre substance, elle disparaît peu à peu avec le temps, et la quantité présente varie en fonction du temps suivant une exponentielle simple.

En effet on peut constater expérimentalement que l'intensité du rayonnement caractérisant la transformation est représentée par une exponentielle simple

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 e^{-\lambda t},$$

$\mathfrak{J}_0$ étant l'intensité du rayonnement au temps 0, $\mathfrak{J}$ l'intensité après un intervalle de temps t .

Si nous admettons que $\mathfrak{J}$ est proportionnel à la vitesse de transformation $-\frac{dn}{dt}$ (n , nombre d'atomes présents au temps t), on obtient les relations

$$-\frac{dn}{dt} = k\mathfrak{J} = k\mathfrak{J}_0 e^{-\lambda t}, \quad dn = -k\mathfrak{J}_0 e^{-\lambda t} dt,$$

$$n_0 - n = \frac{k\mathfrak{J}_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}),$$

Comme la transformation est irréversible, on doit avoir $n = 0$ pour $t = \infty$ d'où l'on tire

$$n_0 = \frac{k\mathfrak{J}_0}{\lambda} \quad n = n_0 e^{-\lambda t}.$$

De cette équation, nous pouvons obtenir la loi élémentaire de la transformation

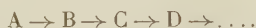
$$dn = -n_0 \lambda e^{-\lambda t} dt = -\lambda n dt;$$

la vitesse de la transformation,

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda n.$$

Cette équation montre que la vitesse de la transformation est proportionnelle à chaque instant à la masse présente de la matière qui se transforme; c'est l'expression la plus simple de la loi d'action de masse, qui règle les transformations radioactives comme elle règle les transformations chimiques.

En général, on observe une suite de transformations: l'un des produits obtenus à la suite de la première transformation se transforme à son tour et donne naissance à une substance qui peut également subir une transformation spontanée et ainsi de suite, de telle sorte que l'on peut représenter les transformations successives par le schéma suivant



Si la transformation d'un atome radioactif produit un seul atome également radioactif, l'autre fragment étant un atome d'hélium ou un électron, les équations différentielles qui représentent le phénomène peuvent être écrites de la manière suivante.

Pour la substance A, on aura simplement

$$dn_1 = -\lambda_1 n_1 dt,$$

λ_1 étant la constante de vitesse caractérisant la transformation de A, n_1 le nombre des atomes A au temps t .

Le nombre des atomes B dépendra de la vitesse de production par la substance A et de la vitesse de destruction spontanée. Si chaque atome de A qui se transforme produit un atome de B, on aura

$$dn_2 = \lambda_1 n_1 dt - \lambda_2 n_2 dt;$$

pour la matière C,

$$dn_3 = \lambda_2 n_2 dt - \lambda_3 n_3 dt, \text{ etc.}$$

Les quantités des différentes matières qui existeront

à un certain instant t , devront être calculées à partir de ces équations et des conditions initiales.

On peut d'ailleurs ramener tous les problèmes, quelles que soient les conditions initiales, au cas où il n'existe à l'origine des temps qu'une substance active.

L'intégration a été faite par les méthodes usuelles, d'abord pour deux substances, puis pour trois. Pour un plus grand nombre de transformations, M^{me} Curie a indiqué dans son *Traité de Radioactivité* une formule de référence qui permet de passer du cas de n substances à celui de $n + 1$, et la solution générale que l'on peut ainsi obtenir est la suivante.

Si N_0 est le nombre des atomes de la substance mère A, qui existent à l'origine du temps, le nombre N_m des atomes d'ordre m qui existent au temps t est donné par l'équation

$$N_m = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{m-1} N_0 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \dots (\lambda_m - \lambda_1)} + \dots + \frac{e^{-\lambda_m t}}{(\lambda_1 - \lambda_m) \dots (\lambda_{m-1} - \lambda_m)} \right].$$

J'ai été amené, en cherchant à comprendre le mécanisme des transformations radioactives, à imaginer une nouvelle méthode de calcul qui permet aussi d'obtenir la solution du problème dans le cas d'un nombre quelconque de transformations. Je crois intéressant d'indiquer ce calcul, car le problème y est présenté sous une forme, très différente de celle qu'on a utilisée jusqu'à présent, qui conduit à des remarques intéressantes.

Dans une suite de transformations radioactives, chaque atome de la substance mère est d'abord sous la forme A et passe successivement par les formes B, C, etc. Au lieu d'envisager séparément et successivement ces différents états de la matière qui se transforme, j'ai considéré l'ensemble des transformations pour un groupe particulier d'atomes.

Chaque atome a une destinée particulière. Considérons la destinée d'un atome de la substance mère A; à partir de l'origine des temps il reste pendant un certain temps t_1 sous la forme A, puis il se transforme en B et reste sous cet état pendant le temps t_2 , ensuite passe sous la forme C et y reste un temps t_3 , etc. S'il fait partie d'une famille d'éléments radioactifs dans laquelle on connaît n transformations successives, il restera dans chaque état pendant un temps déterminé, avant de prendre la forme stable finale. Nous pouvons dire qu'il a sous la forme A une purée de vie t_1 , sous la forme B une durée de vie t_2 , etc. sous la forme d'ordre n une durée de vie t_n , et que sa destinée est caractérisée par les durées de vie $t_1, t_2, \dots, t_n$.

En se basant sur la loi élémentaire de transformation, qui a été déduite uniquement des recherches expérimentales, on peut calculer le nombre des atomes ayant sensiblement la même destinée; par exemple, ceux dont les durées de vies sous les différentes formes sont comprises, pour la forme A, entre t_1 et $t_1 + dt_1$, pour la forme B, entre t_2 et $t_2 + dt_2$, pour la forme P, entre t_n et $t_n + dt_n$. Le nombre des atomes de la substance A qui se transforment pendant l'intervalle dt_1 est

$$dN_1 = \lambda_1 n_1 dt_1, \quad dN_1 = -dn_1;$$

n_1 le nombre des atomes de A existant au temps t_1 est donné par l'équation

$$n_1 = N_0 e^{-\lambda_1 t_1},$$

N_0 représente le nombre des atomes de A existant au temps 0 et, pour simplifier, nous supposons qu'à ce moment il existe seulement de la substance mère A.;

$$dN_1 = N_0 \lambda_1 e^{-\lambda_1 t_1} dt_1.$$

Parmi les dN_1 atomes ayant une durée de vie t_1 sous la forme A, un certain nombre seulement seront encore sous la forme B après un temps t_2 . Ce nombre ΔN_2 est égal

à $dN_1 e^{-\lambda_1 t}$ et le nombre $dN_{1,2}$, de ces atomes qui passeront à l'état C pendant l'intervalle de temps dt_2 , sera donné par l'équation

$$dN_{1,2} = \lambda_2 \Delta N_2 dt_2 = N_0 \lambda_1 \lambda_2 e^{-\lambda_1 t_1} e^{-\lambda_2 t_2} dt_1 dt_2,$$

$dN_{1,2}$ représentera le nombre des atomes ayant des durées de vies comprises entre t_1 et $t_1 + dt_1$ sous la forme A, et t_2 et $t_2 + dt_2$ sous la forme B. Parmi ces $dN_{1,2}$ atomes, le nombre de ceux qui subsisteront encore sous la forme C au bout du temps t_3 sera

$$\Delta N_3 = dN_{1,2} e^{-\lambda_3 t}$$

et le nombre des atomes $dN_{1,2,3}$ qui passeront à l'état D pendant l'intervalle dt_3 et qui, par conséquent, auront eu des durées de vie t_1 , t_2 et t_3 dans les états A, B, C sera

$$dN_{1,2,3} = N_0 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 e^{-\lambda_1 t_1} e^{-\lambda_2 t_2} e^{-\lambda_3 t_3} dt_1 dt_2 dt_3.$$

En continuant à raisonner ainsi, on voit facilement que l'on peut calculer le nombre des atomes ayant une destinée caractérisée par les durées de vie $t_1, t_2, t_3, \dots, t$; ce nombre sera donné par l'équation.

$$dN_{1,2 \dots n} = N_0 \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n e^{-\lambda_1 t_1} e^{-\lambda_2 t_2} \dots e^{-\lambda_n t_n} dt_1 dt_2 \dots dt_n$$

Dans cette équation, que j'appellerai *équation de destinée*, les grandeurs t_1, t_2 , etc., sont des variables indépendantes pouvant varier depuis zéro jusqu'à l'infini. Il en résulte que toutes les destinées possibles sont envisagées, et si N_0 est suffisamment grand, elles seront toutes pratiquement réalisées.

L'équation différentielle donne le nombre des atomes ayant même destinée. Si nous voulons déterminer le nombre des atomes dont la destinée satisfait à certaines conditions, il suffira d'utiliser ces conditions pour déterminer les limites d'intégration de l'équation de destinée.

Considérons le problème général et essayons de calculer

le nombre des atomes d'ordre p qui existent au bout du temps T .

Nous pourrions pour cela déterminer d'abord la vitesse de destruction de cette substance $\frac{dN}{dT}$, à l'aide de l'équation de destinée puis, en utilisant la formule générale

$$\frac{dN}{dT} = \lambda n,$$

en déduire le nombre des atomes présents.

Dans cette formule, dN représente le nombre des atomes d'ordre p , qui se détruisent au temps T pendant l'intervalle de temps dT . Ces atomes ont eu des destinées diverses, mais ces destinées ont ceci de commun que la somme des durées de vie

$$t_1 + t_2 + \dots + t_n$$

est toujours comprise entre T et $T + dT$.

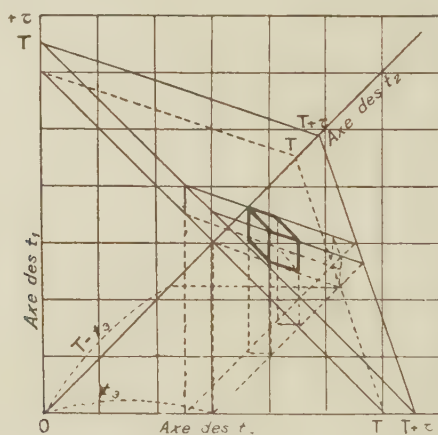


Fig. 32.

Nous obtiendrons dN en intégrant l'équation de destinée entre les limites déterminées par cette condition.

Pour voir clairement les limites de l'intégrale multiple

que nous devons effectuer, considérons d'abord trois transformations successives et portons les durées de vies t_1 , t_2 , t_3 , des différentes destinées suivant trois axes de coordonnées. Chaque point de l'espace représente une destinée particulière; toutes les destinées dont les durées de vie ont une somme égale à T sont représentées par des points situés sur le plan coupant les trois axes de coordonnées à une même distance T de l'origine. Les destinées dont les durées de vie ont pour somme $T + \tau$, où $\tau = dT$, sont représentées par les points du plan coupant les axes de coordonnées à une distance $T + \tau$ de l'origine. Chaque destinée ayant une somme de durées de vie comprise entre T et $T + \tau$ est représentée par un point situé dans la couche comprise entre les deux plans ainsi définis (voir *fig. 32*).

Nous devons donc calculer l'intégrale étendue au volume de cette couche en nous rappelant que τ est infiniment petit. Pour cela, nous pouvons considérer, à partir d'un point t_1 , t_2 , t_3 , situé dans le premier plan, un parallélépipède ayant comme section $dt_2 \times dt_3$ et comme hauteur τ et calculer l'intégrale étendue à ce petit volume; celle-ci sera obtenue en supposant t_2 et t_3 constants, et en intégrant l'équation par rapport à t_1 , depuis t_1 jusqu'à $t_1 + \tau$. L'intégrale sera étendue au volume d'une tranche parallèle au plan des t_1 t_2 en intégrant par rapport à t_2 depuis $t_2 = 0$ jusqu'à $t_2 = T - t_3$; enfin l'intégrale sera étendue à toute la couche en intégrant par rapport à t_3 entre $t_3 = 0$ et $t_3 = T$. C'est ce qu'il est facile de vérifier en examinant la figure. Finalement, nous obtenons pour dN , le nombre des atomes de la substance 3 qui se détruisent au temps T , pendant l'intervalle de temps infiniment petit τ :

$$\begin{aligned} dN &= \lambda_3 n \tau \\ &= N_0 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \int_0^T e^{-\lambda_1 t_1} dt_1 \int_0^{T-t_3} e^{-\lambda_2 t_2} dt_2 \int_{t_1}^{t_1+\tau} e^{-\lambda_3 t_3} dt_3 \end{aligned}$$

avec la condition

$$t_1 + t_2 + t_3 = T, \quad \text{ou} \quad t_1 = T - t_2 - t_3.$$

Si nous avons considéré quatre transformations successives, nous aurions eu à effectuer l'intégrale

$$\begin{aligned} N_0 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \int_0^T e^{-\lambda_1 t_1} dt_1 \int_0^{T-t_1} e^{-\lambda_2 t_2} dt_2 \\ \times \int_0^{T-t_1-t_2} e^{-\lambda_3 t_3} dt_3 \int_{T-t_1-t_2-t_3}^{T-t_1-t_2-t_3+\tau} e^{-\lambda_4 t_4} dt_4. \end{aligned}$$

En effet, si la somme des durées de vies dans les quatre états est égale à T , celle des durées de vie dans les trois premiers états est égale à $(T - t_4)$. L'intégrale qui doit être considérée dans le cas de p substances, peut être écrite immédiatement de la même manière.

Comme on le voit, l'intégration est dans tous les cas, particulièrement simple.

Effectuons le calcul dans le cas de trois corps

$$\begin{aligned} I = N_0 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \int_0^T e^{-\lambda_1 t_1} dt_1 \int_0^{T-t_1} e^{-\lambda_2 t_2} dt_2 \int_{T-t_1-t_2}^{T-t_1-t_2+\tau} e^{-\lambda_3 t_3} dt_3, \\ \int_{T-t_1-t_2}^{T-t_1-t_2+\tau} e^{-\lambda_3 t_3} dt_3 = \frac{1}{\lambda_3} e^{-\lambda_3 T} e^{\lambda_3 t_1} e^{\lambda_3 t_2} (1 - e^{-\lambda_3 \tau}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I = N_0 \lambda_2 \lambda_3 (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) e^{-\lambda_1 T} \int_0^T e^{(\lambda_1 - \lambda_3) t_1} dt_1 \int_0^{T-t_1} e^{(\lambda_1 - \lambda_3) t_2} dt_2, \\ \int_0^{T-t_1} e^{(\lambda_1 - \lambda_3) t_2} dt_2 = \frac{1}{(\lambda_1 - \lambda_3)} (e^{(\lambda_1 - \lambda_3) T} e^{(\lambda_3 - \lambda_1) t_1} - 1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I = N_0 \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_3)} (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) \\ \times \left[e^{-\lambda_2 T} \int_0^T e^{(\lambda_2 - \lambda_3) t_1} dt_1 - e^{-\lambda_1 T} \int_0^T e^{(\lambda_1 - \lambda_3) t_1} dt_1 \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I = N_0 \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_3)} (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) \\ \times \left[\frac{e^{-\lambda_2 T}}{(\lambda_2 - \lambda_3)} (e^{(\lambda_2 - \lambda_3) T} - 1) - \frac{e^{-\lambda_1 T}}{(\lambda_1 - \lambda_3)} (e^{(\lambda_1 - \lambda_3) T} - 1) \right], \end{aligned}$$

et

$$I = N_0(1 - e^{-\lambda_1\tau})\lambda_2\lambda_3 \\ \times \left[\frac{e^{-\lambda_3T}}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_2T}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_1T}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} \right],$$

Si I représente le nombre des atomes qui ont une durée de vie totale comprise entre T et $T + \tau$ et qui, par conséquent, prendront une nouvelle forme pendant l'intervalle très petit τ , la vitesse de transformation $\frac{dn}{dT}$ des atomes de forme 3 sera $-\frac{I}{\tau}$, et si n est le nombre des atomes présents de cette forme au temps T , on aura

$$\frac{I}{\tau} = \lambda_3 n, \quad n = \frac{I}{\lambda_3 \tau}, \\ n = \frac{(1 - e^{-\lambda_1\tau})}{\tau} N_0 \lambda_2 \\ \times \left[\frac{e^{-\lambda_1T}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2T}}{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_1 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3T}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]; \\ \frac{1 - e^{-\lambda_1\tau}}{\tau} = \lambda_1 - \lambda_1\tau + \lambda_1\tau^2 - \dots;$$

si τ est infiniment petit, la limite du rapport est λ_1 , d'où

$$n = N_0 \lambda_2 \lambda_1 \\ \times \left[\frac{e^{-\lambda_1T}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2T}}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3T}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

qui est bien le résultat déjà connu.

On peut obtenir l'intégrale I_4 , relative aux atomes d'ordre 4, en remplaçant T par $T - t_4$ dans la valeur de I pour les atomes 3, en multipliant par $\lambda_4 e^{-\lambda_4 t_4} dt_4$, et en effectuant l'intégrale relative à la variable t_4 , on aura

$$I_4 = N_0(1 - e^{-\lambda_1\tau})\lambda_2\lambda_3\lambda_4 \\ \times \int_0^T e^{-\lambda_4 t_4} \left[\frac{e^{-\lambda_3(T-t_4)}}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)} \right. \\ \left. + \frac{e^{-\lambda_2(T-t_4)}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_1(T-t_4)}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} \right] dt_4,$$

et

$$I_4 = N_0 (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \\ \times \left[\frac{e^{-\lambda_3 T} (e^{(\lambda_3 - \lambda_4) T} - 1)}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_3 T} (e^{(\lambda_1 - \lambda_4) T} - 1)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_4)} + \frac{e^{-\lambda_1 T} (e^{(\lambda_1 - \lambda_4) T} - 1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_1 - \lambda_4)} \right], \\ I_4 = N_0 (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \\ \times \left[\frac{e^{-\lambda_3 T}}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_2 T}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_1 T}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} \right] \\ - e^{-\lambda_4 T} \left(\frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{1}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} \right).$$

Le terme en $e^{-\lambda_4 T}$ peut s'écrire

$$+ \frac{e^{-\lambda_4 T}}{(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_1 - \lambda_4)} \\ \times \left[\frac{(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1) - (\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} \right],$$

il est facile de voir que le facteur entre crochet est égal à l'unité; on a donc

$$I_4 = N_0 (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \\ \times \left[\frac{e^{-\lambda_1 T}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 T}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 T}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 T}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right]$$

comme

$$\frac{I_4}{\tau} = \lambda_4 n_4 \quad \text{et} \quad \lim \left(\frac{1 - e^{-\lambda_1 \tau}}{\tau} \right) = \lambda_1,$$

on a

$$n_4 = N_0 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \\ \times \left[\frac{e^{-\lambda_1 T}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 T}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 T}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 T}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right].$$

Il est très facile de déterminer de la même manière le nombre des atomes d'ordre p et aussi d'écrire la formule générale dans le cas des atomes d'un ordre quelconque.

L'équation de destinée permet aussi de voir quelle est la probabilité d'une destinée déterminée. En effet, le nombre des atomes ayant une destinée caractérisée par les durées de vie $t_1, t_2, \dots, t_n$ étant $dN_{1,2\dots n}$, et le nombre total des destinées possibles étant égal au nombre total des atomes N_0 , la probabilité de la destinée ainsi caractérisée sera

$$\frac{dN_{1,2\dots n}}{N_0} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_n e^{-\lambda_1 t_1} e^{-\lambda_2 t_2} \dots e^{-\lambda_n t_n} dt_1 \dots dt_n.$$

On voit que, si l'on considère toujours les mêmes intervalles de temps, la probabilité dépend seulement de la fonction

$$e^{-\lambda_1 t_1} e^{-\lambda_2 t_2} \dots e^{-\lambda_n t_n} = e^{-(\lambda_1 t_1 + \dots + \lambda_n t_n)}.$$

La probabilité d'une destinée est donc d'autant plus grande que la somme

$$\lambda_1 t_1 + \lambda_2 t_2 + \dots + \lambda_n t_n$$

est plus petite; elle sera la plus grande pour $t_1 = t_2 = t_n = 0$. La destinée la plus probable pour un atome d'une substance quelconque est donc réalisé par la transformation instantanée au dernier terme stable de la famille. La probabilité de cette transformation est d'ailleurs très faible puisqu'elle est proportionnelle au produit $dt_1 dt_2 \dots dt_n$. Enfin, les destinées également probables sont caractérisées par ce fait que la somme des produits

$$\lambda_1 t_1 + \lambda_2 t_2 + \dots + \lambda_n t_n$$

est la même. On sait que $\lambda = \frac{1}{\theta}$, θ étant la vie moyenne de la substance considérée; si nous posons $T_1 = \frac{t_1}{\theta_1}$, $T_2 = \frac{t_2}{\theta_2}$, ..., la probabilité d'une destinée ne dépend

que de la somme

$$T_1 + T_2 + \dots + T_n.$$

Avec ces nouvelles variables, que nous pourrions appeler les durées réduites de vie des atomes, chaque destinée est caractérisée par les valeurs $T_1, T_2, \dots$, et sa probabilité donnée par l'équation

$$\rho = e^{-(T_1 + T_2 + \dots)} dT_1 dT_2 \dots dT_n.$$

Cette probabilité diminue suivant une progression géométrique lorsque la durée totale réduite augmente suivant une progression arithmétique.

La durée de vie moyenne totale des atomes de la substance mère depuis l'origine des temps jusqu'à la transformation dans l'état final peut être aussi obtenue à l'aide de l'équation de destinée. Pour les atomes dont la destinée est caractérisée par les durées de vie $t_1, t_2, \dots, t_n$, la durée totale est $t_1 + t_2 + \dots + t_n$ et leur nombre est $\Delta_{12\dots n}$, la durée totale moyenne sera obtenue en faisant la somme de tous les produits

$$(t_1 + t_2 + \dots + t_n) \Delta_{12\dots n}$$

et en divisant cette somme par le nombre total des atomes N_0 , soit θ cette durée totale moyenne, on a

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{\sum \Delta_{12\dots n} (t_1 + t_2 + \dots + t_n)}{N_0} \\ &= \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n \int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty (t_1 + t_2 + \dots + t_n) \\ &\quad \times e^{-\lambda_1 t_1} e^{-\lambda_2 t_2} \dots dt_1 dt_2 \dots dt_n \\ &= \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n \int_0^\infty e^{-\lambda_1 t_1} t_1 dt_1 \int_0^\infty e^{-\lambda_2 t_2} dt_2 \dots \\ &\quad + \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n \int_0^\infty e^{-\lambda_2 t_2} t_2 dt_2 \int_0^\infty e^{-\lambda_1 t_1} dt_1 + \dots \\ &\quad \lambda_1 \int_0^\infty e^{-\lambda_1 t_1} dt_1 = 1, \\ &\quad \lambda_1 \int_0^\infty e^{-\lambda_1 t_1} t_1 dt_1 = \frac{1}{\lambda_1}. \end{aligned}$$

On en déduit immédiatement

$$\theta = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \dots + \frac{1}{\lambda_n} = \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n,$$

la durée moyenne totale est égale à la somme des vies moyennes, ce qui d'ailleurs peut être démontré d'une manière encore plus directe.

L'équation de destinée permet de traiter d'une manière généralement simple les différents problèmes des transformations radioactives. Dans tous les calculs, on fait intervenir une fonction de la forme

$$A = a e^{-(mx + ny + \dots)}.$$

Cette fonction, qui présente quelques propriétés curieuses, peut être étudiée le plus facilement en la mettant sous la forme simple

$$\log A = \log a - (mx + ny + \dots).$$

CHAPITRE VIII.

Considérations sur le mécanisme des transformations radioactives et la constitution des atomes.

Les phénomènes de radioactivité, dont la découverte est relativement récente, ont reçu rapidement une explication tout à fait satisfaisante. Ils ont été l'objet d'une théorie très parfaite, basée sur l'hypothèse, due à P. Curie et M^{me} Curie, d'une transformation des atomes radioactifs, et présentée pour la première fois d'une manière précise par Rutherford et Soddy. Cette théorie s'est imposée rapidement à tous ceux qui firent des recherches dans cette voie. L'ensemble des résultats obtenus a conduit à une image relativement précise des transformations atomiques qui interviennent dans ces phénomènes, et les complications apparentes de ceux-ci furent facilement expliquées à l'aide de la loi élémentaire très simple qui régit ces transformations. On peut dire que les fondements de la nouvelle Science sont maintenant établis d'une manière définitive.

Je montrerai cependant, que les circonstances de production des phénomènes de radioactivité ne permettent pas d'expliquer d'une manière simple la loi fondamentale des transformations radioactives, quoiqu'elle soit identique à celle qui intervient dans les transformations chimiques, et qu'il est nécessaire, pour obtenir une explication satisfaisante, de faire des hypothèses très spéciales sur la constitution des atomes, ou sur l'existence d'agents physiques de nature inconnue.

Avant d'examiner quelles sont les hypothèses possibles et quelle est celle qui paraît la plus vraisemblable, je voudrais indiquer rapidement les faits expérimentaux

qui établissent une différence fondamentale entre les transformations radioactives et les autres transformations de la matière.

Toutes les transformations de matière antérieurement étudiées (changements d'états, transformations chimiques, etc.), peuvent être provoquées artificiellement par des actions extérieures, et les vitesses de transformation sont fortement influencées par les agents physiques que nous pouvons faire intervenir (chaleur, lumière, électricité, etc.).

Au contraire, les transformations radioactives se produisent spontanément, elles n'ont pu être provoquées par des actions extérieures et tous les essais entrepris dans le but de modifier leur évolution ont échoué.

D'ailleurs aucune transformation d'atomes n'a été produite artificiellement avec certitude. Des résultats positifs ont été publiés, mais ils n'ont jamais été confirmés lorsque des recherches plus précises ont été effectuées dans le but de les vérifier. En particulier M. Ramsay a annoncé à plusieurs reprises qu'on pouvait provoquer la transformation atomique de certains éléments chimiques par l'action des rayons émis par l'émanation du radium. Le cuivre du sulfate de cuivre aurait été ainsi transformé en lithium et en d'autres métaux alcalins, l'eau aurait donné lieu à la production d'argon et de néon, enfin les sels de thorium auraient, sous la même influence, produit du gaz carbonique. Les expériences précises de M^{me} Curie et M^{lle} Gleditsch ont montré que le lithium, observé dans les expériences de M. Ramsay, provenait des vases de verre qui avaient été attaqués par la solution de cuivre en présence de l'émanation. Diverses recherches de vérification n'ont pas donné non plus de confirmation des autres résultats annoncés par M. Ramsay.

Bien d'autres tentatives ont été faites dans le but de

provoquer une transformation d'atomes, et j'ai signalé au cours de ce travail celles que j'ai faites personnellement. Aucun résultat positif n'a pu être démontré, malgré la délicatesse des méthodes employées pour rechercher de petites traces des éléments qui auraient pu être obtenus. On a finalement l'impression que les moyens dont nous disposons actuellement sont impuissants à provoquer la décomposition des atomes.

Cela ne veut pas dire que de pareilles recherches seront toujours vaines, il est au contraire extrêmement probable qu'elles aboutiront quelque jour, lorsque nous connaîtrons mieux le mécanisme des transformations spontanées que nous observons dans les atomes radioactifs.

Les transformations radioactives semblent absolument spontanées et non seulement nous ne pouvons pas en provoquer artificiellement de semblables, mais encore il a été jusqu'à présent impossible d'exercer une influence quelconque sur leur vitesse.

On pourrait constater un changement de vitesse de transformation d'une substance radioactive de deux manières différentes. On a, en effet, les deux relations

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n \quad \text{et} \quad n = n_0 e^{-\lambda t}.$$

La mesure de l'activité d'une substance est proportionnelle à $\frac{dn}{dt}$, une variation dans la valeur du coefficient de vitesse λ doit produire un changement immédiat dans l'activité d'une substance. D'autre part, une variation de λ doit déterminer un changement dans l'inclinaison de la droite logarithmique :

$$\log n = \log n_0 - \lambda t \log e.$$

Un grand nombre d'expériences ont été effectuées. J'ai déjà indiqué précédemment les divers essais que

j'ai tentés ou qui ont été tentés par d'autres expérimentateurs sur l'émanation du radium : action des décharges électriques, action d'un champ magnétique, action de rayons émis par l'émanation elle-même, lorsqu'elle est obtenue sensiblement pure à la pression atmosphérique. Aucune variation sensible de la vitesse de destruction n'a été constatée.

D'anciennes expériences de P. Curie ont montré que le constante de l'émanation reste sans changement, lorsqu'on fait varier sa température, depuis celle de l'air liquide jusqu'à une température élevée. Plus récemment, un tube de radium a pu être chauffé à 1250°, et conserver exactement la même activité. Dans des expériences de M^{me} Curie et M. Kammerling-Onnes, qui étaient disposées de manière à pouvoir constater une très faible variation d'activité, différentes substances, polonium, radium, émanation, ont été plongés dans l'air liquide et aussi dans l'hydrogène liquide, et aucune variation certaine n'a été obtenue.

Enfin il doit être rappelé que les liaisons moléculaires paraissent n'avoir aucune action sur l'activité du radium; le radium à l'état métallique, préparé par M^{me} Curie et moi avait la même activité que le chlorure de radium dont il provenait.

Toutes ces expériences n'ont pas été également précises et une variation d'activité de 1 pour 100 aurait pu échapper dans certaines d'entre elles. Il sera utile de les répéter en essayant d'atteindre une très grande précision dans les mesures, et cela demandera un travail considérable; mais nous pouvons conclure cependant dès maintenant, qu'il y a une différence fondamentale entre les transformations radioactives et les autres transformations de matière. *Les transformations radioactives ne sont pas provoquées par une action extérieure connue*, et cette conclusion subsistera, même si nous

réussissons plus tard à provoquer une légère variation dans la vitesse de transformation.

Il est d'ailleurs extrêmement probable qu'une telle variation sera observée, lorsqu'on aura une très grande précision dans les mesures et qu'on aura fait agir des moyens encore plus puissants.

L'action des rayons α semble devoir être la plus efficace; en effet, la particule α en mouvement représente une grande énergie, et si cette énergie pouvait être entièrement dissipée dans un choc favorable, on ferait intervenir une quantité d'énergie de même ordre que celle qui se manifeste dans la désintégration atomique.

La transformation d'un atome est comparable à l'explosion d'une bombe; lorsqu'il y a émission de particule α , l'atome est divisé en deux fragments, s'il y a seulement émission de particule β ou de rayons γ , nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une modification brusque dans l'architecture interne de l'atome.

Parmi un grand nombre d'atomes de même nature, à partir d'un instant déterminé, les uns explosent après un temps très court, tandis que d'autres attendent un temps extrêmement long avant d'exploser. Considérons, par exemple, les atomes d'émanation produits dans un intervalle de temps très petit (1 minute) par une certaine masse de radium. A partir du moment de leur formation, qui est sensiblement le même pour tous les atomes, la durée de vie de ces différents atomes est extrêmement variable; certains existent à l'état d'émanation seulement pendant quelques instants, d'autres restent dans le même état pendant des années, et la disparition de l'émanation s'effectue progressivement dans son ensemble suivant une loi régulière qui est une loi exponentielle.

D'après cette loi, qui est la même pour toutes les transformations radioactives, le nombre des atomes qui se trans-

forment dans un intervalle de temps donné, est toujours la même fraction du nombre des atomes qui existent à l'instant considéré. Les hypothèses que nous pouvons faire sur la cause qui détermine les explosions successives des atomes, doivent rendre compte de cette loi.

Cette loi se rencontre aussi dans les transformations chimiques, elle est l'expression la plus simple de la loi d'action de masse, et dans le cas de transformations chimiques monomoléculaires irréversibles on aboutit à la même forme d'équation. Cependant, tandis que la loi d'action de masse est facilement expliquée par ce que nous savons de la constitution de la matière, il n'en est pas de même pour la loi des transformations radioactives.

La décomposition chimique d'une substance se fait à une température donnée avec une vitesse qui dépend de la masse de substance présente et d'un certain coefficient caractéristique de la réaction, de telle sorte que la masse de la substance primitive décroît suivant une loi exponentielle. Mais les variations de température ont une très grande influence sur le coefficient de vitesse, qui généralement augmente rapidement lorsque la température s'élève, et l'on est ainsi conduit à supposer que l'agitation thermique et les chocs moléculaires interviennent directement dans la décomposition chimique. On peut simplement imaginer que la décomposition se produit à la suite de certains chocs moléculaires qui s'effectuent dans des conditions favorables, sur des molécules qui sont dans un certain état; la loi d'action de masse peut se déduire immédiatement de cette hypothèse.

Une molécule subit dans les conditions ordinaires (gaz ou solution), même pendant un intervalle de temps très court (une petite fraction de seconde), un nombre considérable de chocs, et l'on peut admettre que, pen-

dant cet intervalle de temps, pour chaque molécule, le nombre des chocs est sensiblement le même, et que la répartition des chocs suivant leur nature ou leur violence se fait absolument au hasard. La probabilité d'un choc favorable, ou d'une série favorable de chocs, si plusieurs chocs sont nécessaires, est alors proportionnelle au nombre des chocs; il en résulte que la probabilité de transformation pendant un certain intervalle de temps, même très petit, est la même pour chaque molécule, et elle restera la même au cours du temps si le nombre par unité de temps et la nature des chocs restent sans changement, c'est-à-dire si la composition du milieu et la température restent constantes. Le nombre des molécules transformées pendant un intervalle de temps petit sera proportionnel à la grandeur de cet intervalle, à la probabilité de transformation pendant l'unité de temps, et au nombre total des molécules présentes

$$dN = \lambda n dt \quad \text{ou} \quad dn = -\lambda n dt.$$

le coefficient de vitesse λ représente ainsi une probabilité de transformation par unité de temps. L'équation intégrée donne la loi exponentielle de disparition. C'est là l'explication la plus directe de la loi d'action de masse, dans le cas le plus simple, et il serait facile de déduire, par des considérations analogues, les lois de transformations dans les cas plus compliqués.

La loi exponentielle est ainsi une loi de hasard, basée sur la constance de la probabilité de destruction de la molécule, elle résulte de la manière désordonnée dont se produisent les chocs. Nous pouvons dire que l'agitation thermique constitue un *élément de désordre*, qui renouvelle constamment l'état des molécules, et qui est la cause réelle de la forme particulière de la loi de destruction.

On comprend alors pourquoi les variations de température ont une influence sur la vitesse de transformation.

Ces variations modifient l'élément de désordre : les chocs moléculaires changent de nature et leur nombre va en augmentant si la température s'élève; la probabilité de destruction est ainsi changée pour chaque molécule et en même temps le coefficient de vitesse de destruction. Ce coefficient doit varier beaucoup pour un écart notable de température.

La loi des transformations radioactives étant la même que celle des transformations chimiques, on peut supposer qu'elle est aussi une loi de hasard, et qu'elle dépend d'un certain élément de désordre. Il faut alors examiner si le désordre qui intervient est celui de l'agitation thermique.

On voit immédiatement qu'on ne peut invoquer le mécanisme de transformation qui a été utilisé pour les transformations chimiques, puisque le coefficient de vitesse est indépendant de la température, au moins dans de très larges limites. L'explosion des atomes ne peut pas résulter directement des chocs moléculaires.

Cependant, il n'est pas impossible d'imaginer un mécanisme où l'agitation thermique intervient comme élément de désordre, mais dans lequel la probabilité de transformation est sensiblement indépendante de la température. Il suffit, pour cela, de supposer que les transformations radioactives sont provoquées par une action extérieure; d'ailleurs, nous savons déjà que cette action ne peut être aucune de celles dont nous savons disposer actuellement. On peut imaginer, par exemple, que l'espace est le siège d'un champ de force de nature inconnue ou est traversé d'une manière continue par un rayonnement particulier, distinct de ceux déjà connus ⁽¹⁾, et que leur

(¹) J'ai déjà mis en évidence le caractère très particulier de la loi des transformations radioactives, dans une conférence faite en 1907, à la Société chimique à Paris, et dans une autre conférence faite en 1909, en Amérique, à la Clark University.

action provoque la transformation des atomes radioactifs.

Dans le cas d'un champ de force, la transformation d'un atome pourrait avoir lieu lorsque, par exemple, celui-ci se trouve dans une position particulière par rapport aux lignes de force; l'agitation thermique crée un état de désordre tel, que, dans un temps donné, la probabilité d'une certaine position est la même pour tous les atomes. A chaque instant, quelle que soit la température, les différents atomes seront distribués par rapport aux lignes de force suivant la même loi de hasard. La probabilité de transformation ne dépendra pas sensiblement de l'état d'agitation moléculaire, si les atomes ne sont pas astreints à rester pendant un temps notable dans une certaine position avant de se transformer. La vitesse de transformation pourra donc être à peu près indépendante de la température.

Si la transformation des atomes était provoquée par un rayonnement de nature vibratoire ou corpusculaire, on pourrait facilement aboutir au même résultat : la probabilité de rencontre favorable d'un atome avec une onde, une pulsation, ou un projectile, pourrait dépendre seulement de la position de l'atome.

Dans cette manière de voir l'agitation moléculaire intervient pour renouveler un grand nombre de fois par seconde, d'une manière désordonnée, la position de chaque atome par rapport à la face extérieure, mais l'action de la température peut rester négligeable (¹).

Le champ de force ou le rayonnement hypothétique que nous faisons intervenir, doivent avoir des propriétés très spéciales; en particulier ils ne doivent pas être sensiblement influencés par des écrans matériels de grande épaisseur.

(¹) On pourrait aussi imaginer une action extérieure qui apporterait avec elle l'élément de désordre nécessaire, ce serait le cas d'un rayonnement inconnu dont les ondes, les pulsations ou les projectiles, traverseraient l'espace d'une manière désordonnée.

De ces deux hypothèses d'actions extérieures, celle d'un rayonnement inconnu est encore la plus vraisemblable, car nous connaissons déjà des rayonnements qui ont une très grande pénétration, et il n'est pas absurde d'en imaginer de plus pénétrants encore.

Nous voyons que si l'on veut utiliser l'agitation thermique comme élément de désordre pour expliquer la loi des transformations radioactives, il faut supposer l'existence d'agents inconnus, ayant des propriétés difficiles à admettre.

L'agitation moléculaire étant le seul élément de désordre connu, intervenant dans les phénomènes physiques, on doit se demander si la loi exponentielle qu'il faut expliquer est bien une loi de hasard, et s'il n'est pas possible d'aboutir à la même loi sans faire intervenir un élément de désordre, agissant constamment sur les substances radioactives.

On peut supposer, par exemple, que l'instant de la transformation est déterminé, dans chaque atome, par des mouvements internes plus ou moins réguliers. Comme il se produit toujours une succession de transformations dans les atomes de la substance mère, ceux-ci pourraient être comparés à des bombes qui, à intervalles déterminés par un mouvement d'horlogerie interne, envoient au dehors des projectiles. La destinée de chaque atome de la substance mère est alors déterminée à l'avance, mais les mécanismes des différents atomes de la même espèce ne doivent pas être réglés de la même manière. Ils doivent être accordés pour que les explosions se produisent à des intervalles déterminés de telle sorte que, pour l'ensemble des atomes d'une même espèce, on obtienne la loi exponentielle de destruction et, pour les transformations successives, la loi compliquée qui a été déterminée précédemment.

D'après cette hypothèse, les atomes de la substance mère ne seraient pas tous identiques entre eux, puisque leurs destinées, très différentes les unes des autres, dépendraient seulement des arrangements internes de l'atome. On serait ainsi amené à chercher entre les différents atomes d'une certaine masse d'uranium, par exemple, des différences permanentes de propriétés. Dans toute substance radioactive, il y aurait une différence entre les atomes qui doivent avoir encore une longue durée de vie à cet état, et ceux qui doivent se transformer au bout de peu de temps; on devrait pouvoir déceler une différence de propriété entre ces atomes, et peut-être aussi les séparer les uns des autres. Aucune expérience ne permet de penser que l'on pourra aboutir dans cette direction, et cependant quelques essais ont été effectués.

Enfin, si les durées de vie de chaque atome dans les différents états successifs sont déterminées par un mécanisme plus ou moins compliqué, il doit exister une relation particulière entre ces durées de vie. Dans l'équation de destinée ⁽¹⁾

$$dN_{12\dots n} = N_0 \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n e^{-(\lambda_1 t_1 + \dots + \lambda_n t_n)} dt_1 \dots dt_n.$$

on doit avoir certaines relations entre t_1 et les durées de vie $t_2, t_3, \dots$,

$$t_2 = f(t_1), \quad t_3 = f'(t_1), \quad \dots$$

Quelles que soient ces fonctions, si nous les faisons intervenir, une certaine catégorie de destinées sera seule envisagée. Or, nous avons déjà vu que toutes les destinées sont possibles, et sont pratiquement réalisées si le nombre des atomes de la substance mère est infiniment grand. Il faudra donc ajouter au groupe d'atomes caractérisé par un ensemble de certaines fonctions, une infinité d'autres groupes caractérisés par des fonctions différentes.

⁽¹⁾ Voir Chapitre VII.

Si, par exemple, nous supposons des relations linéaires entre les durées de vie des atomes d'un même groupe

$$t_2 = a + bt_1, \quad t_3 = a' + b't_1, \quad \dots,$$

il faudra constituer d'autres groupes avec des paramètres différents, et, pour épuiser toutes les destinées possibles, il faudra donner finalement toutes les valeurs possibles aux paramètres et disposer de mécanismes très différents les uns des autres. Cela n'est guère compatible avec la supposition que nous avons affaire à des atomes de même espèce.

L'hypothèse de destinées déterminées à l'avance aboutit donc à une conception extraordinairement compliquée et aussi bien peu vraisemblable.

La loi élémentaire des transformations radioactives s'explique le plus facilement par l'intervention du hasard, elle a la forme d'une loi statistique. La nécessité de la considérer comme une loi de hasard s'impose encore plus fortement à l'esprit, lorsqu'on observe la destruction d'un nombre d'atomes qui n'est pas infiniment grand; dans ce cas, on peut constater des écarts très nets autour de la loi exponentielle, ces écarts sont entièrement réglés par le hasard, quoique la loi moyenne soit bien régulière.

Si nous ne voulons pas faire intervenir le désordre de l'agitation thermique dans la production de cette loi de hasard, ce qui, comme nous l'avons vu plus haut, entraîne des complications peu vraisemblables, nous devons imaginer qu'il existe un élément de désordre nouveau, distinct de celui de l'agitation moléculaire, qui intervient directement dans la transformation des atomes.

L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire, qui paraît en même temps la plus satisfaisante, est de supposer

que dans chaque atome il existe un élément de désordre interne ⁽¹⁾.

Nous sommes ainsi conduits à une nouvelle conception de l'atome. Un atome qui contient un élément de désordre ne peut être représenté comme un système planétaire, dont les constituants, peu nombreux, sont animés de mouvements plus ou moins réguliers; car suivant, l'expression d'Henri Poincaré, « qui dit hasard dit grands nombres; un monde formé de peu d'éléments obéira à des lois plus ou moins compliquées, mais qui ne seront pas des lois statistiques ».

Nous pouvons supposer qu'il existe à l'intérieur de l'atome radioactif et, par analogie, à l'intérieur de tous les atomes, un grand nombre d'éléments doués de mouvements désordonnés analogues à ceux des molécules d'un gaz enfermé dans un récipient. Cette agitation intra-atomique déterminera, dans certains cas, un état instable suivi de l'explosion de l'atome; elle doit être sensiblement indépendante du mouvement moléculaire et des agents physiques, qui sont sans action sur les lois des transformations radioactives.

Si l'agitation se produit sur un grand nombre d'éléments, d'une manière suffisamment désordonnée, la probabilité de transformation restera la même, au cours du temps, pour chaque atome. La loi de transformation résultera directement de ce fait.

Dans cette manière de voir, les atomes passent, dans un petit intervalle de temps, par un grand nombre d'états différents, mais l'état moyen reste constant et est indépendant des circonstances extérieures. Il en résulte que les propriétés des différents atomes sont exactement

(1) J'ai déjà esquissé cette discussion et proposé l'hypothèse d'un élément de désordre intra-atomique dans une conférence faite en janvier 1912 à la Société de Physique. Dans une conférence faite peu de temps après, avril 1912, à la même Société, Henri Poincaré, adopta cette hypothèse, la discuta et fit à son sujet quelques remarques très intéressantes. Ces conférences furent publiées par la Société de Physique (*Idées modernes sur la constitution de la matière*, p. 304-357).

les mêmes, en moyenne, pour tous les atomes de même espèce.

L'examen des causes possibles des phénomènes de radioactivité conduit donc à admettre une complexité de l'atome beaucoup plus grande que celle qu'on avait pu imaginer d'après l'étude des autres phénomènes, car ceux-ci peuvent recevoir une explication en utilisant le seul désordre créé par l'agitation moléculaire, et en supposant des mouvements de charges électriques, plus ou moins compliqués, mais ayant toujours une certaine régularité, à l'intérieur de l'atome.

L'image que l'on peut se faire d'un atome est ainsi grandement modifiée, car il doit contenir un système infiniment complexe à l'abri de toutes les perturbations que nous pouvons provoquer sur d'autres régions. Ce système constitue probablement la partie la plus importante de l'atome, celle qui règle par son influence les mouvements des charges électriques, et qui donne à l'atome son caractère et ses propriétés individuelles.

L'agitation intra-atomique permet d'imaginer une grandeur analogue à une température caractérisant l'état interne de l'atome; si nous supposons que les projectiles émis au moment de l'explosion sont en équilibre avec l'agitation intra-atomique au moment de leur projection, la température interne de l'atome doit être infiniment plus élevée que la température extérieure. Cependant les deux températures n'offrent aucune tendance à s'équilibrer pendant la période de stabilité de l'atome, l'échange d'énergie ne s'effectuant qu'au moment de l'explosion. Il faut supposer que l'agitation intra-atomique se produit à l'intérieur d'une espèce d'enveloppe imperméable à l'énergie rayonnante et insensible aux chocs moléculaires. Cette enveloppe pourrait être d'une nature analogue à celle qui détermine la tension superficielle d'un liquide.

L'atome est ainsi divisé en plusieurs régions, probablement assez distinctes. Dans la région externe, se trouvent les éléments qui établissent la liaison avec les phénomènes extérieurs. On doit y rencontrer d'abord des électrons faiblement liés qui se détachent facilement sous l'influence d'un choc ou d'une action électromagnétique; ce sont eux qui produisent les phénomènes de l'ionisation gazeuse, qui peuvent devenir complètement libres lorsque le corps est à l'état métallique, qui interviennent dans la conductibilité électrique ou calorifique, et peut-être aussi dans le rayonnement thermique. Ils sont relativement très éloignés de la partie centrale de l'atome qui est probablement chargé positivement.

L'ionisation électrolytique, qui est toujours accompagnée d'une décomposition de la molécule, paraît être différente de l'ionisation gazeuse, et les électrons, dont le départ détermine cette ionisation, doivent être plus fortement liés; on peut imaginer qu'ils sont plus rapprochés du noyau central; à côté d'eux, se trouvent les éléments (électrons, magnétons) qui déterminent les raies spectrales et aussi les valences. Toute cette région intermédiaire est le siège des forces d'affinité chimique, qui déterminent les liaisons entre les atomes et la formation des molécules. L'influence de la température et des radiations sur les phénomènes chimiques montre qu'elle est accessible aux actions de l'extérieur.

Dans la région centrale, doivent se trouver les principaux constituants de l'atome, ceux qu'on pourrait appeler les *sous-atomes*. Ils doivent être liés entre eux par des forces sur la nature desquelles nous n'avons pas de renseignements, mais qui sont incomparablement plus puissantes que les forces de liaisons moléculaires. Les phénomènes de radioactivité ont montré qu'un constituant commun à un très grand nombre d'atomes est

l'hélium, pour lequel nous pouvons imaginer une constitution plus simple, en particulier à cause de l'absence des forces d'affinité. Les atomes radioactifs contiennent plusieurs atomes d'hélium, l'uranium peut en perdre huit et en contient peut-être un plus grand nombre.

Ces différents constituants, hélium et autres sous-atomes, réunis dans le noyau central, doivent régler les mouvements des divers éléments de la région où s'exercent les actions chimiques, et qui contient les oscillateurs émettant les raies spectrales caractéristiques de l'atome. Chaque fois qu'une modification se produit à l'intérieur du noyau, les propriétés chimiques et le spectre changent complètement.

D'après l'hypothèse que nous avons émise pour expliquer les lois des transformations radioactives, ce noyau central doit être le siège de mouvements désordonnés qui le font passer très rapidement par un grand nombre d'états différents, de telle sorte que la probabilité de chacun de ces états peut être considérée comme constante au cours du temps. L'état moyen est rigoureusement constant et indépendant des circonstances extérieures.

Le désordre intra-atomique, qui permet d'assimiler la loi des transformations radioactives à une loi de hasard, exige, pour subsister, qu'il existe dans le noyau un très grand nombre d'éléments, car les constituants principaux du noyau, ou sous-atomes, sont trop peu nombreux pour constituer un système qui serait le siège d'un tel désordre. Nous sommes donc amenés à imaginer que ces sous-atomes sont en présence d'éléments beaucoup plus nombreux, et naturellement beaucoup plus petits, dont l'agitation crée le désordre nécessaire entre les sous-atomes, comme l'agitation thermique des molécules d'un liquide crée le désordre du mouvement brownien des particules en suspension. Il est difficile de se faire une idée de la nature de ces petits éléments si nombreux. Si une

équipartition d'énergie est réalisée avec les sous-atomes, et si nous supposons que ceux-ci ont, dans le noyau central, une énergie de même ordre que celle qui est réalisée au moment de l'explosion, les petits éléments doivent avoir des vitesses extraordinairement grandes, ou peut-être, plus simplement, très voisines de celle de la lumière.

Ce noyau central contient aussi des électrons, car la vitesse des particules β est beaucoup plus grande que celle des électrons contenus dans la région d'émission spectrale, et, comme l'a fait remarquer M^{me} Curie, ces particules proviennent très probablement du noyau. On pourrait imaginer que les particules β sont identiques aux petits éléments qui entretiennent le désordre intra-atomique. Cependant l'expérience semble plutôt montrer que les particules β sont en petit nombre, car à chaque explosion, on n'observe généralement que la projection d'une seule particule.

Il faut remarquer aussi que le désordre entre les sous-atomes est d'une nature particulière, qu'on ne peut le comparer absolument à l'agitation moléculaire ou au mouvement brownien. En effet, chaque fois qu'un état instable est créé par ce désordre, le sous-atome est expulsé avec une vitesse initiale toujours la même; il en est de même pour les particules β . On doit plutôt imaginer que ces sous-atomes ont des mouvements peu différents de mouvements réguliers, mais qu'il se produit des écarts d'une manière désordonnée qui déterminent le passage à un état instable, avec une probabilité qui reste constante, à cause de la parfaite irrégularité des écarts produits. Un mouvement analogue est réalisé dans la chute d'un gros granule colloïdal au sein d'un liquide ou d'une très petite goutte au sein d'un gaz. Le granule s'écarte très peu de la verticale, mais les écarts produits par les chocs moléculaires sont absolument irréguliers.

Le noyau central réglant, par son influence, les mouvements des éléments des régions extérieures (électrons, magnétos), le désordre dont il est le siège doit se répercuter sur ces régions d'une manière plus ou moins importante.

Les régions externes de l'atome, qui contiennent les éléments déterminant l'émission des raies spectrales et l'émission du rayonnement noir, sont donc soumises à des actions qui apportent avec elles deux causes distinctes de désordre, désordre intra-atomique du noyau central qui ne dépend que de la nature de l'atome, et désordre thermique qui intervient par les chocs moléculaires, et dépend essentiellement de la température et de la nature des molécules en présence ⁽¹⁾.

(1) On peut se demander si les deux éléments de désordre qui interviennent ainsi dans la constitution de la matière, sont absolument indépendants l'un de l'autre, et en particulier, si le désordre de l'agitation moléculaire ne peut pas créer et entretenir le désordre intra-atomique. En principe, cela est contraire aux résultats expérimentaux, qui, jusqu'à présent, ont montré une indépendance complète entre la vitesse de transformation des atomes et la température, et il est évident que si le désordre intra-atomique est entretenu par l'agitation thermique, la probabilité de transformation d'un atome doit en dépendre directement. Cependant, considérons un ensemble constitué par plusieurs systèmes oscillants, ayant chacun un moment d'inertie considérable, une période propre, et exerçant entre eux des actions mutuelles. Si l'on soumet cet ensemble à une série de petites perturbations venant de l'extérieur d'une manière désordonnée, la probabilité d'un certain état de l'ensemble, par exemple une concordance de phases de différents systèmes oscillants, dépendra de la fréquence et de la grandeur de ces perturbations; mais on peut se demander s'il ne serait pas possible de faire varier, dans un intervalle relativement très grand, la fréquence et la violence des perturbations, sans que la probabilité considérée varie d'une manière appréciable. Cela dépendra évidemment de la nature des ensembles considérés.

L'état interne des atomes est peut-être influencé d'une manière analogue par les chocs moléculaires de telle sorte que la probabilité de transformation varie peu avec la température, lorsque celle-ci a atteint une valeur suffisante.

Naturellement, cela constitue un processus d'échange entre l'énergie des mouvements d'ensemble de chaque atome et l'énergie intra-ato-

Jusqu'à présent, dans les théories sur le rayonnement thermique et sur l'émission spectrale, on n'a fait intervenir que le désordre de l'agitation moléculaire. Il semble, *a priori*, que les théories plus complètes auront à tenir compte du fait que les éléments d'émission (oscillateurs ou systèmes plus complexes) peuvent subir des variations désordonnées dans les intervalles de temps compris entre les chocs des molécules. Cependant, dans un grand nombre de cas, l'action de deux éléments de désordre distincts ne doit pas être différente de celle d'un seul élément. D'ailleurs dans les conditions ordinaires les variations dues à l'influence du noyau sont probablement de peu d'importance vis-à-vis de celles provoquées par les chocs moléculaires et c'est peut-être seulement dans le voisinage du zéro absolu, qu'on pourra constater l'influence du désordre intra-atomique. Quoi qu'il en soit, il est bien difficile d'admettre que le noyau central, qui est probablement la partie la plus caractéristique de l'atome, se comporte comme un petit monde rigoureusement fermé dont l'influence d'ensemble reste absolument invariable malgré l'agitation désordonnée interne.

Tous les constituants du noyau sont évidemment liés par des forces considérables. Cependant, dans les corps radioactifs, il arrive un moment où un constituant s'échappe avec une vitesse énorme, et le projectile qui est ainsi lancé

mique, et cela crée de nouvelles difficultés aux théories sur les chaleurs spécifiques, mais si cette conception pouvait être perfectionnée de manière à être compatible avec ces théories, on aurait simplifié considérablement l'image que l'on peut se faire de la constitution de l'atome.

Des essais relatifs à l'action de la température sur les constantes radioactives ont déjà été faits entre de très grandes limites; M^{me} Curie et M. Kammerling Onnes ont effectué des expériences dans l'hydrogène liquide; il serait intéressant de les refaire dans l'hélium liquide, car il est possible que l'action de l'agitation thermique sur la probabilité de transformation devienne déjà constante à partir d'une très basse température.

(particule α ou β) produit un recul correspondant du reste de l'atome; il est d'ailleurs difficile de savoir si cette vitesse est la vitesse normale du constituant dans l'atome, ou si elle a été acquise au moment de l'explosion.

Il semble, *a priori*, que lorsqu'un pareil projectile, qui avait une énergie suffisante pour s'échapper du noyau, va rencontrer un autre noyau d'atome, il aura aussi l'énergie suffisante pour y produire une perturbation importante, et peut-être pour y provoquer une désagrégation. Il est extrêmement remarquable que l'on n'ait pas réussi à mettre un pareil phénomène en évidence. J'ai déjà indiqué quelles expériences avaient été faites pour provoquer une transformation atomique, ou une variation dans la vitesse des transformations radioactives. L'expérience la plus importante est certainement celle où la constante de l'émanation pure à la pression atmosphérique (dans laquelle chaque atome d'émanation est rencontré un très grand nombre de fois par les projectiles radioactifs) a été reconnue être la même que celle de l'émanation infiniment diluée dans l'air. Il y a certainement lieu de reprendre cette expérience dans des conditions de très grande précision, mais on peut dire dès maintenant que la variation, si elle existe, est inférieure à 1 pour 100.

Un autre phénomène permet d'imaginer une explication à ce résultat négatif : C'est le phénomène d'absorption des particules α par la matière. Les particules α , qui sont des atomes d'hélium, peuvent rencontrer un très grand nombre de molécules (jusqu'à 200 000) et les ioniser sans être déviés de leur direction; la proportion des particules déviées est absolument insignifiante.

Tout se passe comme si les atomes d'hélium traversaient les autres atomes sans subir d'autre changement qu'une faible diminution de vitesse; il n'y a pas choc réel, analogue au choc élastique ou au choc moléculaire, avec transmission de la plus grande partie de l'énergie

à la molécule choquée. On est ainsi amené à penser que les noyaux des atomes ne se rencontrent pas ou du moins ne se rencontrent qu'extrêmement rarement.

Dans un atome, les constituants de la région externe (électrons, magnétons) sont probablement très éloignés les uns des autres, comme les planètes dans un système planétaire, et cette région peut être traversée de part en part par un système analogue sans qu'il en résulte autre chose que la séparation d'un électron ou la rupture d'une liaison moléculaire. La probabilité de rencontre réelle entre les noyaux, doit être infiniment plus petite que celle des rencontres entre les parties externes, et il est naturel d'expliquer ce phénomène par une extrême petitesse du noyau, par rapport au volume total occupé par l'ensemble de l'atome. D'ailleurs, quelle que soit cette petitesse, il doit toujours se produire un certain nombre de rencontres réelles entre les noyaux d'atomes et ceux des particules α , et parmi ces rencontres, il est bien probable que quelques-unes déterminent une modification profonde de l'atome rencontré. On conçoit que la proportion de rencontres favorables puisse être extrêmement petite, mais ces rencontres sont possibles, et l'étude de l'action des projectiles radioactifs sur les transformations des atomes et les constantes radioactives, doit être poursuivie en perfectionnant autant que possible les méthodes d'observation.

Les noyaux des atomes, malgré leur extrême complexité, doivent occuper une très petite fraction du volume total de l'atome, les divers éléments sont donc très rapprochés les uns des autres, et cela explique peut-être que les forces de liaisons, qui doivent varier beaucoup en fonction de la distance, soient si considérables.

L'image d'un atome peut être rapprochée de celle d'une cellule dont le noyau paraît constituer l'organe principal qui gouverne la vie de l'ensemble et donne

à la cellule sa personnalité, et de celle d'une planète dont l'atmosphère occupe un volume considérable par rapport à celui occupé par la masse solide et liquide; l'atmosphère, sensible aux agents extérieurs, est le siège de phénomènes perceptibles du dehors, mais la masse interne ne se manifeste d'une manière tangible qu'au moment d'un cataclysme ou d'une éruption volcanique.

Parmi les autres faits, découverts par l'étude de la radioactivité, qui peuvent donner des renseignements sur la constitution du noyau atomique, il faut signaler la classification périodique des éléments d'une même famille de substances radioactives, qui montre que des modifications analogues se produisent dans les propriétés chimiques de l'élément radioactif, chaque fois que la transformation radioactive correspondante est de même nature (émission de particule α ou de particule β); et la relation singulière signalée par Geiger entre la vie moyenne des atomes radioactifs et le parcours de la particule α émise au moment de leur transformation.

Le parcours de la particule α est en relation directe avec sa vitesse initiale et son énergie cinétique. Ce parcours varie très peu, de 2^{cm} à 9^{cm} environ, au contraire les vies moyennes sont comprises entre $\frac{1}{500}$ de seconde et plusieurs milliards d'années; cependant, en portant en abscisses les logarithmes des parcours et en ordonnées les logarithmes des vies moyennes, on observe que, dans une même famille, les points obtenus se placent sensiblement sur une droite. Cela veut dire que la vie moyenne est en raison inverse d'une certaine puissance de la vitesse d'émission de la particule. Si celle-ci est la même que la vitesse de la particule à l'intérieur de l'atome, on a ainsi une relation, entre la probabilité de l'état d'instabilité qui provoque la transformation, et la vitesse d'agitation à

l'intérieur du noyau atomique. C'est une première relation de la cinétique et de la thermodynamique intra-atomique.

Il serait prématuré d'essayer, avec les connaissances actuelles, de se faire une image plus précise de la constitution des atomes, analogue à celle que nous pouvons nous faire des molécules organiques, mais les considérations précédentes montrent que les faits découverts dans l'étude des phénomènes de radioactivité apportent des notions absolument nouvelles et fondamentales sur cette constitution.

Vu et approuvé :

Paris, le 14 janvier 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 14 janvier 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
AVANT-PROPOS.....	1
CHAPITRE I. — Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l'eau.....	4
CHAPITRE II. — Expériences sur la production de l'hélium par les substances radioactives.....	35
CHAPITRE III. — Expériences diverses sur la production de l'hélium.....	85
CHAPITRE IV. — Expériences sur les émanations radioactives..	96
CHAPITRE V. — Recherches sur le poids atomique des émanations radioactives.....	139
CHAPITRE VI. — Recherches sur le dépôt de la radioactivité induite du radium.....	174
CHAPITRE VII. — Sur les lois des transformations radioactives..	208
CHAPITRE VIII. — Considérations sur le mécanisme des transformations radioactives et la constitution des atomes.....	222

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Décomposition de l'eau par les radiations nouvelles.

Vu et approuvé :

Paris, le 14 janvier 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 14 janvier 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

53854 Quai des Grands-Augustins, 55.
